

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-49177

(P2002-49177A)

(43) 公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/097			3 3 1
9/08	3 6 5		3 2 5
			3 4 4

審査請求 未請求 請求項の数64 O L (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2000-169917(P2000-169917)

(22) 出願日 平成12年6月7日 (2000.6.7)

(31) 優先権主張番号 特願平11-158860

(32) 優先日 平成11年6月7日 (1999.6.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-158861

(32) 優先日 平成11年6月7日 (1999.6.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-158862

(32) 優先日 平成11年6月7日 (1999.6.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 松永 聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 柏原 良太

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な低温定着性を示し、かつ低温から高温までオフセットによる加熱部材の汚染を生じることのないトナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機アルミニウム化合物を含有するトナーであって、

a) 該結着樹脂が、酸価1乃至40mg KOH/gを有しており、

b) 該結着樹脂が、結着樹脂を基準として2乃至50質量%のテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有し、

c) 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量2000乃至3万の領域にメインピークを有し、

d) 該有機アルミニウム化合物が、未置換又は置換基を有するベンジル酸のアルミニウム化合物であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機アルミニウム化合物を含有するトナーであつて、

a) 該結着樹脂が、酸価 1 乃至 40 mg KOH/g を有しており、

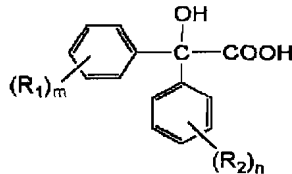
b) 該結着樹脂が、結着樹脂を基準として 2 乃至 50 質量%のテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有し、

c) 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 2000 乃至 3 万の領域にメインピークを有し、

d) 該有機アルミニウム化合物が、下記式 (1) で表される未置換又は置換基を有するベンジル酸のアルミニウム化合物であることを特徴とするトナー。

【化 1】

式 (1)



(式中、R₁とR₂は同一であっても異なっても良く、各々、直鎖または分岐したアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基及び水酸基からなるグループより選ばれる置換基を示し、m及びnは0乃至5の整数を示す。)

【請求項 2】 該結着樹脂が、ポリエステルを主成分とする樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】 該結着樹脂が、酸価 2 乃至 40 mg KOH/g を有していることを特徴とする請求項 2 に記載のトナー。

【請求項 4】 該結着樹脂が、酸価 5 乃至 35 mg KOH/g を有していることを特徴とする請求項 2 に記載のトナー。

【請求項 5】 該結着樹脂が、結着樹脂を基準として 5 乃至 40 質量%のテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有していることを特徴とする請求項 2 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】 該結着樹脂が、結着樹脂を基準として 7 乃至 30 質量%のテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有していることを特徴とする請求項 2 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 2000 乃至 15000 の領域にメインピークを有していることを特徴とする請求項 2 乃至 6 のいずれかに記載のトナ

ー。

【請求項 8】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 4000 乃至 12000 の領域にメインピークを有していることを特徴とする請求項 2 乃至 6 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 9】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量 10 万以上 1000 万未満の成分を 5 乃至 30 質量%有していることを特徴とする請求項 2 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 10】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量 5000 以上 10 万未満の成分を 50 乃至 80 質量%有していることを特徴とする請求項 2 乃至 9 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 11】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量 1000 以上 5000 未満の成分を 10 乃至 30 質量%有していることを特徴とする請求項 2 乃至 10 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 12】 周波数 100 kHz で測定した該トナーの誘電正接 (tan δ) が、 1×10^{-3} 乃至 3×10^{-2} であることを特徴とする請求項 2 乃至 11 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 13】 周波数 100 kHz で測定した該トナーの誘電正接 (tan δ) が、 5×10^{-3} 乃至 3×10^{-2} であることを特徴とする請求項 2 乃至 11 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 14】 該結着樹脂が、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとを有するハイブリッド樹脂成分を含有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 15】 該結着樹脂が、酸価 2 乃至 40 mg KOH/g を有していることを特徴とする請求項 14 に記載のトナー。

【請求項 16】 該結着樹脂が、酸価 5 乃至 35 mg KOH/g を有していることを特徴とする請求項 14 に記載のトナー。

【請求項 17】 該結着樹脂が、結着樹脂を基準として 5 乃至 40 質量%のテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有していることを特徴とする請求項 14 乃至 16 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 18】 該結着樹脂が、結着樹脂を基準として 7 乃至 30 質量%のテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有していることを特徴とする請求項 14 乃至 16 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 19】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 2000 乃至 15000 の領域にメインピークを有していることを特徴とする請求項 14 乃至 18 のいずれかに記載の

トナー。

【請求項20】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量3000乃至1万の領域にメインピークを有していることを特徴とする請求項14乃至18のいずれかに記載のトナー。

【請求項21】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量10万以上1000万未満の成分を5乃至40質量%有していることを特徴とする請求項14乃至20のいずれかに記載のトナー。

【請求項22】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量5000以上10万未満の成分を40乃至70質量%有していることを特徴とする請求項14乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項23】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量1000以上5000未満の成分を10乃至30質量%有していることを特徴とする請求項14乃至22のいずれかに記載のトナー。

【請求項24】 周波数100kHzで測定した該トナーの誘電正接（ $\tan \delta$ ）が、 1×10^{-3} 乃至 3×10^{-2} であることを特徴とする請求項14乃至23のいずれかに記載のトナー。

【請求項25】 周波数100kHzで測定した該トナーの誘電正接（ $\tan \delta$ ）が、 3×10^{-3} 乃至 3×10^{-2} であることを特徴とする請求項14乃至23のいずれかに記載のトナー。

【請求項26】 該結着樹脂が、ビニル系重合体を主成分とする樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項27】 該結着樹脂が、酸価2乃至30mg KOH/gを有していることを特徴とする請求項26に記載のトナー。

【請求項28】 該結着樹脂が、酸価5乃至20mg KOH/gを有していることを特徴とする請求項26に記載のトナー。

【請求項29】 該結着樹脂が、結着樹脂を基準として3乃至50質量%のテトラヒドロフラン（THF）不溶分を含有していることを特徴とする請求項26乃至28のいずれかに記載のトナー。

【請求項30】 該結着樹脂が、結着樹脂を基準として5乃至30質量%のテトラヒドロフラン（THF）不溶分を含有していることを特徴とする請求項26乃至28のいずれかに記載のトナー。

【請求項31】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量5000乃至3万の領域にメインピークを有していることを特徴とする請求項26乃至31のいずれかに記載のトナー。

【請求項32】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量7000乃至25000の領域にメインピークを有していることを特徴とする請求項26乃至28のいずれかに記載のトナー。

【請求項33】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量20万乃至150万の領域にサブピーク及び／又はショルダーを少なくとも1つ有していることを特徴とする請求項26乃至32のいずれかに記載のトナー。

【請求項34】 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量30万乃至120万の領域にサブピーク及び／又はショルダーを少なくとも1つ有していることを特徴とする請求項26乃至32のいずれかに記載のトナー。

【請求項35】 周波数100kHzで測定した該トナーの誘電正接（ $\tan \delta$ ）が、 1×10^{-3} 乃至 3×10^{-2} であることを特徴とする請求項26乃至34のいずれかに記載のトナー。

【請求項36】 周波数100kHzで測定した該トナーの誘電正接（ $\tan \delta$ ）が、 1×10^{-3} 乃至 2×10^{-2} であることを特徴とする請求項26乃至34のいずれかに記載のトナー。

【請求項37】 水に対する接触角が105乃至130度であることを特徴とする請求項1乃至36のいずれかに記載のトナー。

【請求項38】 水に対する接触角が107乃至127度であることを特徴とする請求項1乃至36のいずれかに記載のトナー。

【請求項39】 該有機アルミニウム化合物の含有量が、0.1乃至5質量%であることを特徴とする請求項1乃至38のいずれかに記載のトナー。

【請求項40】 該有機アルミニウム化合物の含有量が、0.5乃至3質量%であることを特徴とする請求項1乃至38のいずれかに記載のトナー。

【請求項41】 該有機アルミニウム化合物の含有量が、0.7乃至2質量%であることを特徴とする請求項1乃至38のいずれかに記載のトナー。

【請求項42】 該有機アルミニウム化合物が、式（1）で表されるベンジル酸を2分子配位したアルミニウム錯体及び／又は錯塩であることを特徴とする請求項1乃至41のいずれかに記載のトナー。

【請求項43】 該有機アルミニウム化合物が、式（1）で表されるベンジル酸を3分子配位したアルミニウム錯体及び／又は錯塩であることを特徴とする請求項1乃至41のいずれかに記載のトナー。

【請求項44】 該有機アルミニウム化合物が、式（1）で表されるベンジル酸を2又は3分子配位したアルミニウム錯体及び／又は錯塩の混合物であることを特

徴とする請求項1乃至41のいずれかに記載のトナー。

【請求項45】 該ワックスが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量500乃至2万の領域にメインピークを有するワックスであることを特徴とする請求項1乃至44のいずれかに記載のトナー。

【請求項46】 該ワックスは、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が1.0乃至2.0であることを特徴とする請求項1乃至44のいずれかに記載のトナー。

【請求項47】 該ワックスが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量500乃至2万の領域にメインピークを有し、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が1.0乃至2.0であることを特徴とする請求項1乃至44のいずれかに記載のトナー。

【請求項48】 該ワックスが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量600乃至15000の領域にメインピークを有し、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が1.1乃至1.8であることを特徴とする請求項1乃至44のいずれかに記載のトナー。

【請求項49】 該ワックスが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量700乃至1万の領域にメインピークを有し、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が1.2乃至1.0であることを特徴とする請求項1乃至44のいずれかに記載のトナー。

【請求項50】 該ワックスが、示差走査熱量計（DSC）で測定されるDSC曲線において、40乃至140℃の領域に吸熱メインピークを有することを特徴とする請求項1乃至49のいずれかに記載のトナー。

【請求項51】 該ワックスが、示差走査熱量計（DSC）で測定されるDSC曲線において、70乃至140℃の領域に吸熱メインピークを有することを特徴とする請求項1乃至49のいずれかに記載のトナー。

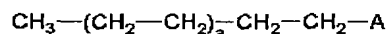
【請求項52】 該ワックスが、示差走査熱量計（DSC）で測定されるDSC曲線において、75乃至135℃の領域に吸熱メインピークを有することを特徴とする請求項1乃至49のいずれかに記載のトナー。

【請求項53】 該ワックスが、炭化水素系ワックス、ポリエチレン系ワックス或いはポリプロピレン系ワックスであることを特徴とする請求項1乃至52のいずれかに記載のトナー。

【請求項54】 該ワックスが、2種以上の異なる種類のワックスを含有していることを特徴とする請求項1乃至53のいずれかに記載のトナー。

【請求項55】 該ワックスが、下記式（2）で表されるワックスを含有していることを特徴とする請求項1乃至54のいずれかに記載のトナー。

【化2】
式（2）



（式中、Aは水酸基またはカルボキシル基を表し、aは20乃至60の整数を表す。）

10 【請求項56】 該ワックスが、1乃至20mg KOH/gの酸価を有する酸変性ポリエチレンを含有していることを特徴とする請求項1乃至55のいずれかに記載のトナー。

【請求項57】 該ワックスが、1乃至20mg KOH/gの酸価を有する酸変性ポリプロピレンを含有していることを特徴とする請求項1乃至55のいずれかに記載のトナー。

20 【請求項58】 該ワックスが、結着樹脂製造時に添加されていることを特徴とする請求項1乃至57のいずれかに記載のトナー。

【請求項59】 該トナーの重量平均粒径が、2.5乃至10μmであることを特徴とする請求項1乃至58のいずれかに記載のトナー。

【請求項60】 該トナーの重量平均粒径が、2.5乃至6.0μmであることを特徴とする請求項1乃至58のいずれかに記載のトナー。

30 【請求項61】 静電荷像を担持するための像担持体を帯電する帯電工程；帯電された像担持体に露光によって静電荷像を形成する露光工程；該静電荷像をトナー担持体の表面に担持されているトナーによって現像し、トナー像を形成する現像工程；該像担持体の表面に形成されたトナー像を、中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する転写工程；及び該転写材上に転写されたトナー像を転写材に定着する定着工程を少なくとも有している画像形成方法であって、

該トナーが、少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機アルミニウム化合物を有しており、

i) 該結着樹脂が、酸価1乃至40mg KOH/gを有しており、

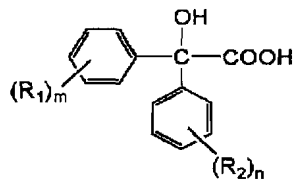
40 i i) 該結着樹脂が、結着樹脂を基準として2乃至50質量%のテトラヒドロフラン（THF）不溶分を含有し、

i i i) 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量2000乃至3万の領域にメインピークを有し、

i v) 該有機アルミニウム化合物が、下記式（1）で表される未置換又は置換基を有するベンジル酸のアルミニウム化合物であることを特徴とする画像形成方法。

50 【化3】

式(1)



(式中、 R_1 と R_2 は同一であっても異なっても良く、各々、直鎖または分岐したアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基及び水酸基からなるグループより選ばれる置換基を示し、 m 及び n は0乃至5の整数を示す。)

【請求項62】 現像工程において、該トナー担持体に交番バイアス電圧が印加されていることを特徴とする請求項61に記載の画像形成方法。

【請求項63】 現像工程において、該トナー担持体に直流電圧成分が重畳された交番バイアス電圧が印加されていることを特徴とする請求項61に記載の画像形成方法。

【請求項64】 静電荷像を担持するための像担持体を帯電する帯電工程；帯電された像担持体に露光によって静電荷像を形成する露光工程；該静電荷像をトナー担持体の表面に担持されているトナーによって現像し、トナー像を形成する現像工程；該像担持体の表面に形成されたトナー像を、中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する転写工程；及び該転写材上に転写されたトナー像を転写材に定着する定着工程を少なくとも有している画像形成方法であって、

該トナーが、請求項2乃至60のいずれかに記載されたトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法、トナージェット方式記録法などを利用した記録方法に用いられるトナー及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法としては米国特許第2,297,691号公報、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで該静電荷像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或るいは溶剤蒸気により定着し、トナー画像を得るものである。

【0003】上述の最終工程であるトナー像を紙の如きシートに定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されているが、現在、最も一般的な方法は熱ローラー又は加熱フィルムを介した固定発熱ヒータによる圧着加熱

方式である。

【0004】加熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら被定着シートを通過させることによりトナー像の定着を行なうものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シート上のトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができる。

【0005】しかしながら、圧着加熱方式は、加熱ローラー表面と軟化・熔融状態にあるトナー画像を加圧下で接触する為に、トナー像の一部が定着ローラー表面に付着・転移し、次に被定着シートにこれが再転移することにより被定着シートを汚す、所謂オフセット現象が生じやすい。このオフセット現象は定着速度、定着温度の影響を大きく受ける。一般に定着速度が遅い場合は、加熱ローラーの表面温度は比較的低く設定され、定着速度が速い場合は、加熱ローラーの表面温度は比較的高く設定される。これは、トナーを定着させる為に加熱ローラーからトナーに与える熱量を、定着速度によらずほぼ一定にするためである。

【0006】被定着シート上のトナーは、何層かのトナー層を形成している。定着速度が速く、加熱ローラーの表面温度が高い系においては、加熱ローラーに接触するトナー層と、被定着シートに接触している最下層のトナー層との温度差が大きくなる。加熱ローラーの表面温度が高い場合には、最上層のトナー層が過剰に軟化・熔融してオフセット現象を起こしやすくなる。また、加熱ローラーの表面温度が低い場合は、最下層のトナーは定着するに充分な程度に溶けない為に、被定着シート上にトナーが定着しない低温オフセットという現象が起きやすい。

【0007】この問題を解決する方法として、定着速度が速い場合には、定着時の圧力を上げて被定着シートへトナーをアンカーリングさせる方法が、通常行われている。この方法だと、加熱ローラー温度をある程度下げることができ、トナーの高温オフセット現象を防ぐことは可能となる。しかし、トナーにかかるせん断力が非常に大となる為に、被定着シートが定着ローラーに巻きつき、巻きつきオフセットが発生したり、定着ローラーから被定着シートを分離するために分離爪を用いる場合には、分離爪の分離あとが定着画像に出現しやすい。さらには、圧力が高いがゆえに、定着時にライン画像が押しつぶされたり、トナーが飛び散ったりして定着画像の画像劣化を生じ易い。

【0008】また静電荷像を形成するトナーは、現像される静電荷像の極性及び現像方法に応じて、正または負の電荷を有する必要がある。

【0009】トナーに電荷を保有せしめるためには、トナーの成分である樹脂の摩擦帯電性を利用することもで

10

20

30

40

50

きるが、一般に樹脂の帯電性は低い。そのため、所望の摩擦帯電性をトナーに付与するために、帯電性を付与するための染料及び／又は顔料、更には荷電制御剤をトナーに添加することが行われている。

【0010】正摩擦帯電性の荷電制御剤としては、ニグロシン染料、アジン系染料、銅フタロシアニン顔料、4級アンモニウム塩、或いは4級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマー等が知られている。また、負摩擦帯電性の荷電制御剤としては、モノアゾ染料の金属錯塩；サリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸又はそれらの誘導体の金属錯体；又は金属塩；酸基を有する樹脂等が知られている。

【0011】これらの中でも無色や白色、又は淡色のものはカラートナー用の荷電制御剤として有用である。

【0012】これまでに、オキシカルボン酸の金属化合物を含有するトナーに関する提案がある。例えば、特開平6-214424号公報では芳香族オキシカルボン酸のアルミニウム化合物を帯電促進添加剤として含有するトナーが開示され、特開昭62-63941号公報、特開平2-221967号公報、特開平3-39973号公報、特開平5-72812号公報等ではベンジル酸のホウ素化合物を含有するトナーが開示され、特開平5-165257号公報ではベンジル酸のホウ素錯塩とシリコンオイルで疎水化処理した無機微粉体を含有するカラートナーが開示され、特開平6-301240号公報ではカウンターイオンにアミドを有するベンジル酸の金属錯塩を含有するトナーが開示されている。しかしながら、これらのトナーは帯電速度にある程度の改善が見られるもののトナーの摩擦帯電量が十分に付与されないという欠点を有していた。上記問題点を解消するために、特開平10-312089号公報ではベンジル酸のホウ素錯塩とサリチル酸誘導体の金属塩を併用したトナーが開示されている。本発明者らの検討によれば、ベンジル酸のホウ素錯塩とサリチル酸誘導体の金属塩を併用することによりトナーの摩擦帯電量と帯電速度の改善が図られるものの、異なった帯電系列を呈する荷電制御剤が混在するため、トナーの摩擦帯電量分布がブロードになってしまい未だ改善する余地を有していた。

【0013】また、トナーの製造においては、添加される種々の添加剤の分散に関する問題がある。特にワックスを均一分散させることは困難であり、分散が不均一である場合にはトナーの定着性能ばかりでなく、現像性にも問題が生じやすく、特に近年、微粒子化が進んでいるためこの問題が顕著となる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決したトナー及び画像形成方法を提供するものである。

【0015】即ち、本発明の目的は、熱ロール定着器を使用する中～高速機、あるいは、耐熱フィルムを介した

固定発熱ヒーターによる圧着加熱定着方式を使用する中～低速機であっても良好な低温定着性を示し、かつ低温から高温までオフセットによる加熱部材の汚染を生じることのないトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0016】本発明の目的は、着色剤（特に磁性体）の含有量が増大した小粒径化したトナーの結着樹脂に用いた場合においても良好なハーフトーン定着性を示す低温定着性に優れたトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0017】本発明の目的は、トナーの摩擦帯電量や帯電速度に優れ、良好な環境安定性を維持し、高品位な画像を長期にわたって安心して実現し得るトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段及び作用】即ち、本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機アルミニウム化合物を含有するトナーであって、

a) 該結着樹脂が、酸価1乃至40mg KOH/gを有しており、

b) 該結着樹脂が、結着樹脂を基準として2乃至50質量%のテトラヒドロフラン（THF）不溶分を含有し、

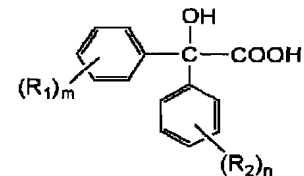
c) 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量2000乃至3万の領域にメインピークを有し、

d) 該有機アルミニウム化合物が、下記式（1）で表される未置換又は置換基を有するベンジル酸のアルミニウム化合物であることを特徴とするトナーに関する。

【0019】

【化4】

式（1）



（式中、R₁とR₂は同一であっても異なっても良く、各々、直鎖または分岐したアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基及び水酸基からなるグループより選ばれる置換基を示し、m及びnは0乃至5の整数を示す。）

【0020】更に、本発明は、静電荷像を担持するための像担持体を帯電する帯電工程；帯電された像担持体に露光によって静電荷像を形成する露光工程；該静電荷像をトナー担持体の表面に担持されているトナーによって現像し、トナー像を形成する現像工程；該像担持体の表面に形成されたトナー像を、中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する転写工程；及び該転写材上に転

写されたトナー像を転写材に定着する定着工程を少なくとも有している画像形成方法であって、該トナーが、少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機アルミニウム化合物を有しており、

i) 該結着樹脂が、酸価 1 乃至 40 mg KOH/g を有しており、

i i) 該結着樹脂が、結着樹脂を基準として 2 乃至 50 質量%のテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有し、

i i i) 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 2000 乃至 3 万の領域にメインピークを有し、

i v) 該有機アルミニウム化合物が、上記式 (1) で表される未置換又は置換基を有するベンジル酸のアルミニウム化合物であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明者の検討によれば、定着器の加熱方式によらずオフセットによる定着部材の汚染を発生させないためには、トナーの低温定着性、耐高温オフセット性を改良するだけでは不十分であり、定着部材に対するトナーの離型性を向上させることが重要であることが判った。

【0022】従来は、トナーのオフセット現象を改良することとトナーの定着性を改良することは同一視されてきたが、結着樹脂、トナーに含有されるワックス等の改良による定着性向上に付随する形でオフセット改良では限界があり、不十分である。

【0023】また、定着部材、クリーニング部材の離型性が向上してもトナーの離型性が不十分である場合は、これらの部材の使用初期の段階では十分なオフセット防止効果が期待できても長期間使用した場合には各部材の経年劣化を生じ、最終的にはオフセットが発生する場合がある。

【0024】従来、トナーの結着樹脂がクロロホルム、THF等の有機溶媒に対する不溶分を含有することはトナーの耐ホットオフセット性改良の観点で提案されるが、このようなトナーであっても経年劣化した定着部材、クリーニング部材に対しては十分なオフセット防止効果を発揮しない場合がある。また、トナーは離型性を付与する目的でワックスを含有させる場合があるが、経年劣化した定着部材、クリーニング部材に対して十分なオフセット防止効果を維持するためには多量のワックスを含有させる必要がある。この場合にはトナーの現像性すなわち、耐久による画像濃度の低下、カブリ濃度の上昇等の問題が生じる場合がある。更にはトナー粒子に含有されるワックスの分散状態を制御するのが困難であり、トナーが遊離したワックスを多量に含有することになる。結果的に、感光体上のトナーのクリーニングが充分にで

きずに残存し、画像欠陥となる場合がある。

【0025】経年劣化した定着部材及びクリーニング部材に対しても十分なオフセット防止効果を維持するには、トナーの離型性の向上とトナーの現像性を両立する必要がある。

【0026】本発明者の検討によれば、トナーが特定の酸価を有し、特定のTHF不溶分を含有し、トナーの結着樹脂のTHF可溶分が特定の分子領域にメインピークを有し、特定の分子量成分を含有するトナーにより達成される。

【0027】本発明のトナーにおいて、結着樹脂の酸価は1乃至40 mg KOH/gであれば良いが、より好ましくは2乃至40 mg KOH/gである。更に、結着樹脂がポリエステルを主成分とする樹脂或いはポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとを有するハイブリッド樹脂成分を含有する樹脂である場合には、5乃至35 mg KOH/gであることがより好ましく、更には10乃至30 mg KOH/gであることが好ましい。また、結着樹脂がビニル系重合体を主成分とする樹脂である場合には、2乃至30 mg KOH/gであることがより好ましく、更には5乃至20 mg KOH/gであることが好ましい。結着樹脂の酸価が、1 mg KOH/g未満となる場合、或いは40 mg KOH/gを超える場合には、荷電制御剤としてベンジル酸アルミニウムを含有するトナーにおいては、アルミニウム化合物の分散が必ずしも好適な状態になるわけではなく、耐久により画像濃度が低下する場合があります。好ましくない。

【0028】本発明のトナーにおいて、トナーに含有される結着樹脂は、2乃至50質量%のTHF不溶分を含有する必要がある。もし、トナーの結着樹脂に含有されるTHF可溶分が2質量%未満となる場合或いは50質量%超となる場合のいずれの場合でも、荷電制御剤としてベンジル酸のアルミニウム化合物を含有するトナーにおいては、トナーに含有されるワックスの分散を最適な状態に保持することが困難であり、耐久により定着部材へのトナー付着が顕在化してしまう。

【0029】結着樹脂がポリエステルを主成分とする樹脂或いはポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとを有するハイブリッド樹脂成分を含有する樹脂である場合には、好ましくはTHF不溶分が5乃至40質量%含有するものであり、更に好ましくは7乃至30質量%含有するものである。

【0030】また、結着樹脂がビニル系重合体を主成分とする樹脂である場合には、好ましくは、3乃至50質量%含有するものであり、更に好ましくは5乃至30質量%含有するものである。

【0031】本発明のトナーにおいて、結着樹脂は、分子量2000乃至3万の領域にメインピークを有していなければならない。もし、結着樹脂が分子量2000乃至3万の領域にメインピークを有さない場合には、トナ

一の耐ホットオフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性のいずれかが劣るようになる。

【0032】結着樹脂がポリエステルを主成分とする樹脂である場合には、分子量2000乃至15000の領域にメインピークを有することが好ましく、更に好ましくは、分子量4000乃至12000の領域、特に分子量6000乃至1万の領域にメインピークを有することである。

【0033】また、結着樹脂がポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとを有するハイブリッド樹脂成分を含有する樹脂である場合には、分子量2000乃至15000の領域にメインピークを有することが好ましく、更に好ましくは、分子量3000乃至1万の領域、特に分子量4000乃至9000の領域にメインピークを有することである。

【0034】更に、結着樹脂がビニル系重合体を主成分とする樹脂である場合には、分子量5000乃至3万の領域にメインピークを有することが好ましく、更に好ましくは、分子量7000乃至25000の領域、特に分子量9000乃至2万の領域にメインピークを有することである。

【0035】本発明のトナーにおいて、トナーに含有される結着樹脂が、ポリエステルを主成分とする樹脂である場合、結着樹脂のTHF可溶分は、分子量10万以上1000万未満の成分を5乃至30質量%含有していることが好ましく、より好ましくは7乃至27質量%含有する場合であり、更に好ましくは10乃至25質量%含有する場合である。また、トナーに含有される結着樹脂が、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとを有するハイブリッド樹脂成分を含有する樹脂である場合には、該分子量成分を5乃至40質量%含有していることが好ましく、より好ましくは7乃至35質量%含有する場合であり、更に好ましくは10乃至30質量%含有する場合である。もし、該分子量成分をそれぞれの樹脂における下限値未満しか含有しない場合には、トナーが耐高温オフセット性に劣るようになる場合があり、それぞれの樹脂における上限値を超えて含有されている場合には、トナーの低温定着性が低下してしまう場合があり好ましくない。

【0036】本発明のトナーにおいて、トナーに含有される結着樹脂が、ポリエステルを主成分とする樹脂である場合、結着樹脂のTHF可溶分は、分子量5000以上10万未満の成分を50乃至80質量%含有していることが好ましく、より好ましくは52乃至78質量%含有する場合であり、更に好ましくは55乃至75質量%含有する場合である。また、トナーに含有される結着樹脂が、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとを有するハイブリッド樹脂成分を含有する樹脂である場合には、該分子量成分を40乃至70質量%含有していることが好ましく、より好ましくは42乃至68質量

%含有する場合であり、更に好ましくは45乃至65質量%含有する場合である。もし、該分子量成分をそれぞれの樹脂における下限値未満しか含有しない場合には、トナーに含有されるベンジル酸のアルミニウム化合物の分散を好適な状態に保持することが困難であり、耐久により画像濃度が低下する場合があります好ましくない。

【0037】トナーに含有される結着樹脂が、ポリエステルを主成分とする樹脂或いはポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとを有するハイブリッド樹脂成分を含有する樹脂である場合、結着樹脂のTHF可溶分は、分子量1000以上5000未満の成分を10乃至30質量%含有していることが好ましく、より好ましくは12乃至28質量%含有する場合であり、更に好ましくは15乃至25質量%含有する場合である。もし、該分子量成分を10質量%未満しか含有しない場合にはトナーが低温定着性に劣るようになる場合があり、30質量%を超えて含有されている場合には、トナーが耐ブロッキング性に劣るものとなってしまう場合があり好ましくない。

【0038】トナーに含有される結着樹脂が、ビニル系重合体を主成分とする樹脂である場合、結着樹脂のTHF可溶分は、分子量20万乃至150万の領域にサブピーク及び／又はショルダーを少なくとも1個以上有していることが好ましく、より好ましくは分子量30万乃至120万の領域に有することであり、更に好ましくは分子量40万乃至100万の領域に有することである。もし、該分子量領域にサブピーク及びショルダーのいずれも有さない場合には、トナーの低温定着性と耐高温オフセット性を両立することが困難となる場合があります好ましくない。

【0039】本発明のトナーにおいて、周波数100kHzで測定したトナーの誘電正接($\tan \delta$)は 1×10^{-3} 乃至 3×10^{-2} であることが好ましい。トナーの誘電正接が、 1×10^{-3} 未満となる場合には、常温低湿下でのトナーの画像濃度安定性に問題が生じやすく、誘電正接が 3×10^{-2} 超となる場合には、高温高湿環境下ばかりでなく常温常湿下においてもトナーの画像濃度安定性に問題が生じやすくなる。

【0040】トナーに含有される結着樹脂が、ポリエステルを主成分とする樹脂である場合、トナーの誘電正接は、 5×10^{-3} 乃至 3×10^{-2} であることがより好ましく、更に好ましくは 7×10^{-3} 乃至 2×10^{-2} であり、特に 8×10^{-3} 乃至 1.5×10^{-2} であることが好ましい。

【0041】またトナーに含有される結着樹脂が、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂成分を含有する樹脂である場合、トナーの誘電正接は、 3×10^{-3} 乃至 3×10^{-2} であることがより好ましく、更に好ましくは 4×10^{-3} 乃至 2×10^{-2} であり、特に 5×10^{-3} 乃至 1.5×10^{-2} である

10

20

30

40

50

ことが好ましい。

【0042】更にトナーに含有される結着樹脂が、ビニル系重合体を主成分とする樹脂である場合、トナーの誘電正接は、 1×10^{-3} 乃至 2×10^{-2} であることがより好ましく、更に好ましくは 3×10^{-3} 乃至 1.5×10^{-2} であり、特に 5×10^{-3} 乃至 1×10^{-2} であることが好ましい。

【0043】また、本発明のトナーにおいて、トナーの水に対する接触角は 105 乃至 130 度、好ましくは 107 乃至 127 度、更に好ましくは 110 乃至 125 度となる場合が良い。もし、トナーの水に対する接触角が 105 度未満となる場合には、耐久劣化した定着部材及びクリーニング部材に対する充分なオフセット防止効果を維持することが困難であり、トナーの水に対する接触角が 130 度超となる場合には、トナーの現像性、感光体上に残存したトナーのクリーニング性に問題が生じる場合があり好ましくない。

【0044】本発明のトナーに含有されるワックスは、GPCで測定されるメインピーク分子量 (Mp) が 500 乃至 20000 、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 1.0 乃至 2.0 であることが好ましく、より好ましくは Mp が 600 乃至 15000 、比 (Mw/Mn) が 1.1 乃至 1.8 となる場合であり、更に好ましくは Mp が 700 乃至 10000 、比 (Mw/Mn) が 1.2 乃至 1.0 となる場合である。もし、Mp が 500 未満、比 (Mw/Mn) が 1.0 未満となる場合にはトナー粒子におけるワックスの分散粒径が小さくなりすぎ、Mp が 20000 を超える場合、又は比 (Mw/Mn) が 2.0 を超える場合には分散粒径が大きくなりすぎ、どちらの場合でもワックスの分散粒径を制御することが困難であり好ましくない。

【0045】本発明のトナーにおいて、異なる2種以上のワックスを含有していても良く、その場合にはGPCで測定されるMpが 500 乃至 20000 、比 (Mw/Mn) が 1.2 乃至 2.5 であれば良いが、好ましくは 700 乃至 15000 、比 (Mw/Mn) が 1.5 乃至 2.2 となる場合であり、更に好ましくは 1200 乃至 10000 、比 (Mw/Mn) が 2 乃至 2.0 となる場合である。もし、Mp が 500 未満、比 (Mw/Mn) が 1.2 未満となる場合、Mp が 20000 超、比 (Mw/Mn) が 2.5 超となる場合のどちらの場合でもトナー粒子内のワックスの粒度分布が広くなり、制御することが困難であり好ましくない。

【0046】本発明のトナーに含有されるワックスは、

エステルワックス、炭化水素系ワックス、ポリエチレン系ワックスまたはポリプロピレン系ワックスのいずれかから選択されるものであることが好ましく、中でも炭化水素系ワックス、ポリエチレン系ワックスまたはポリプロピレン系ワックスが特に好ましい。

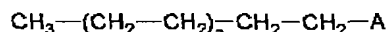
【0047】本発明のトナーに含有されるワックスは、一酸化炭素及び水素を原料とするアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から得られる合成炭化水素、あるいはこれらを水素添加して得られるワックスがよい。更に、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別を行ったものが、より好ましく用いられる。

【0048】本発明のトナーに含有されるワックスは、式(2)で表せる構造を有するものである。

【0049】

【化5】

式(2)



式中、Aは水酸基またはカルボキシル基を表し、aは 20 乃至 60 の整数を表すが、好ましくはAが水酸基を表し、aが 30 乃至 50 の整数を表す場合である。

【0050】本発明のトナーに含有されるワックスは、酸変性ポリエチレンである場合には、 1 乃至 20 mg K OH/g の酸価を有し、ポリエチレンをマレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸のうち少なくとも1種類以上から選択される酸モノマーにより変性されているものであり、好ましくは 1.5 乃至 15 mg K OH/g の酸価を有するものである。

【0051】本発明のトナーに含有されるワックスは、酸変性ポリプロピレンである場合には、 1 乃至 20 mg K OH/g の酸価を有し、ポリエチレンをマレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸のうち少なくとも1種類以上から選択される酸モノマーにより変性されているものであり、好ましくは 1.5 乃至 15 mg K OH/g を有するものである。

【0052】本発明のトナーに2種のワックスが含有される場合には、好ましくは、少なくとも1種のワックスが上述したワックスを使用することである。

【0053】本発明のトナーに2種のワックスが含有される場合の好ましいワックスの組合せを以下の表1に示す。

【0054】

【表1】

	低分子量ワックス	高分子量ワックス
例(1)	Mp=1000、Mw/Mn=1.5、融点 105℃の炭化水素系ワックス	Mp=3000、Mw/Mn=9、融点約 130℃のαリポビレンワックス
例(2)	Mp=800、Mw/Mn=2.0、融点約 110℃の水酸基を有する式(2)で表せるワックス	Mp=3000、Mw/Mn=9、融点約 130℃のαリポビレンワックス
例(3)	Mp=1000、Mw/Mn=1.5、融点 105℃の炭化水素系ワックス	Mp=4000、Mw/Mn=9.5、融点約 120℃、酸価 2mgKOH/g のマレイン酸変性αリポビレンワックス
例(4)	Mp=800、Mw/Mn=2.0、融点約 110℃の水酸基を有する式(2)で表せるワックス	Mp=4000、Mw/Mn=9.5、融点約 120℃、酸価 2mgKOH/g のマレイン酸変性αリポビレンワックス
例(5)	Mp=1000、Mw/Mn=1.5、融点 105℃の炭化水素系ワックス	Mp=3000、Mw/Mn=5.5、融点約 110℃、酸価 2mgKOH/g のマレイン酸変性αリチレンワックス
例(6)	Mp=800、Mw/Mn=2.0、融点約 100℃の水酸基を有する式(2)で表せるワックス	Mp=3000、Mw/Mn=5.5、融点約 110℃、酸価 2mgKOH/g のマレイン酸変性αリチレンワックス
例(7)	Mp=500、Mw/Mn=1.3、融点 80℃の炭化水素系ワックス	Mp=3000、Mw/Mn=9、融点約 130℃のαリポビレンワックス

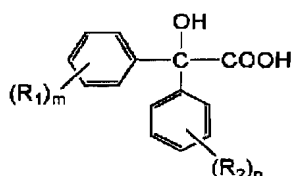
【0055】本発明のトナーに含有されるワックスは、ワックスを含有するトナーの示差走査熱量計（DSC）で測定されるDSC曲線において、温度40乃至150℃の領域に吸熱メインピークを有するものが好ましく、より好ましくは温度70乃至140℃、更には好ましくは温度75乃至135℃の領域に吸熱メインピークを有する場合であり、更に好ましくは温度80乃至130℃の領域に吸熱メインピークを有し、同時に吸熱サブピークまたは吸熱ショルダーを有するものである。もし、上記温度領域以外に吸熱メインピークを有する場合には、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐ブロッキング性の全てを同時に満足することが困難となる。

【0056】本発明に好ましく用いられるベンジル酸は、以下の式（1）で表わされるものである。

【0057】

【化6】

式（1）



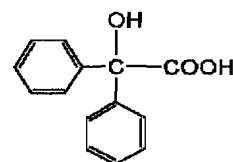
（式中、R₁とR₂は同一であっても異なっても良く、各々、直鎖または分岐したアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基及び水酸基からなるグループより選ばれる置換基を示し、m及びnは0乃至5の整数を示す。）

【0058】以下に具体例を挙げるが、本発明はこれらのベンジル酸に限定されるわけではない。

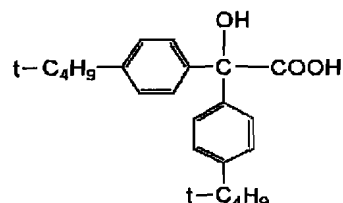
【0059】

【化7】

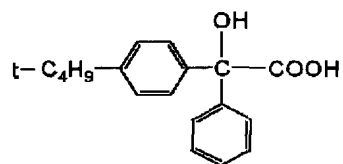
式（1-1）



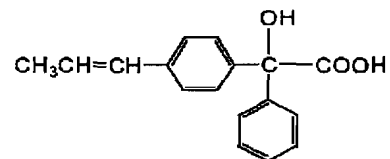
式（1-2）



式（1-3）



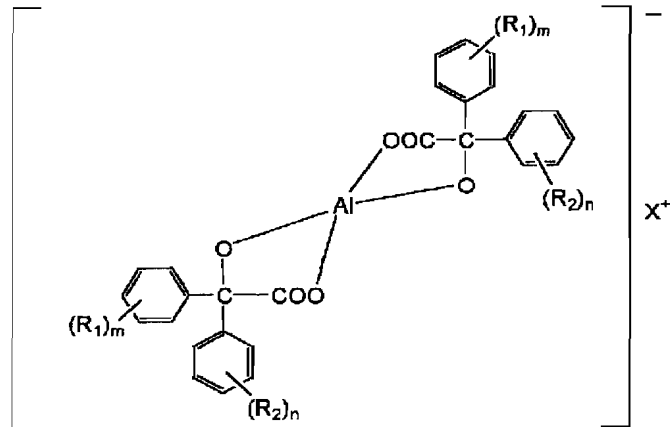
式（1-4）



【0060】次に、本発明のトナーにおいて好ましく用いられるベンジル酸のアルミニウムとの化合物の構造式を挙げるが、本発明はこれらのベンジル酸のアルミニウムとの化合物に限定されるものではない。

【0061】

【化8】

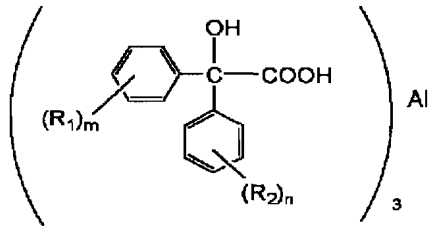
19
式(1-5)

(式中、Xは1価のカチオンを表し、具体的には、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム及びアルキルアンモニウムのイオンを表す。)

【0062】

【化9】

式(1-6)



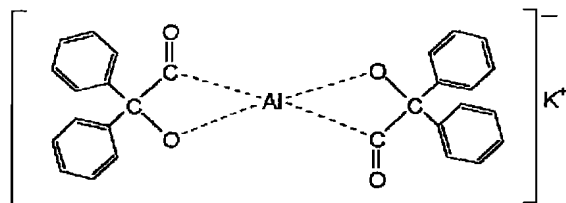
【0063】本発明のトナーに好ましく用いられるベンジル酸のアルミニウム化合物の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらのベンジル酸のアルミニウム化合物に限定されるわけではない。

【0064】

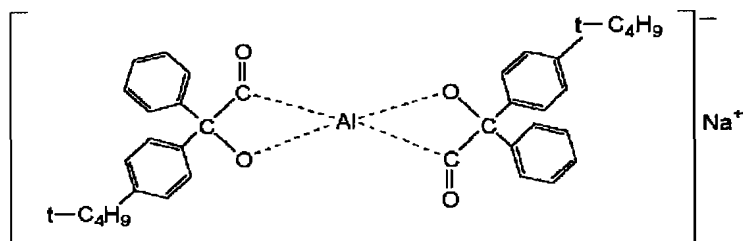
【化10】

21
化合物 (1)

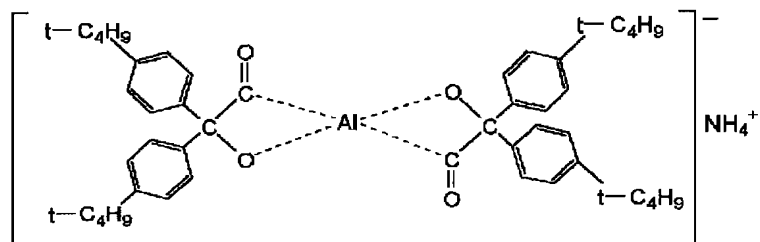
22



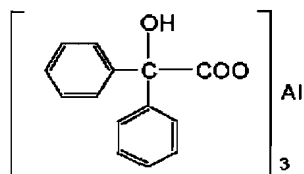
化合物 (2)



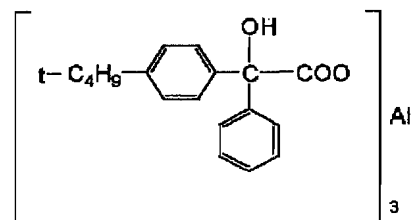
化合物 (3)



化合物 (4)

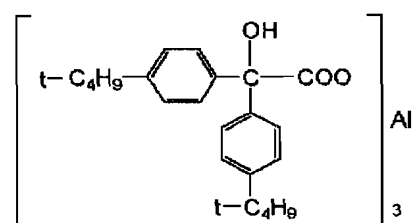


化合物 (5)



40

化合物 (6)



【0065】

【化11】

【0066】本発明のトナーに好ましく用いられるベンジル酸のアルミニウム化合物は、例えば、上記の如き未置換又は置換基を有するベンジル酸と硫酸アルミニウム ($Al_2(SO_4)_3$)、等のアルミニウム塩とを所望のモル比で混合し、アルカリ雰囲気下で加熱反応させ、得られた沈殿物を濾別採取し、更に水洗、乾燥することによって得ることができる。但し、本発明に係るベンジル酸のアルミニウム化合物の製法はこれに限定されるものではない。

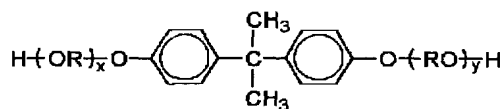
【0067】また、本発明に係るベンジル酸のアルミニウム化合物は透明性に優れるため、カラートナーに用いた際には鮮明な色彩画像が得られるので非常に好ましい。

【0068】前記の如き未置換又は置換基を有するベンジル酸は、アルミニウムと化合物を生成することによって、トナーの摩擦帯電量や帯電速度を大幅に改善するだけでなく、良好な環境安定性を維持し、高品位な画像を長期にわたって安定して実現し得る荷電制御能を呈するようになる。

【0069】本発明のトナーにおいて、ベンジル酸のアルミニウム化合物は、荷電制御剤としてトナーに 0.1 乃至 5 質量% 含有されていることが好ましく、より好ましくは 0.5 乃至 3 質量% であり、更には 0.7 乃至 2 質量% 含有されていることが好ましい。もし、トナーに含有されるベンジル酸のアルミニウム化合物が 0.1 質量% 未満である場合及び 5 質量% を超える場合には、耐久により画像濃度が低下する場合があります。好ましくない。

【0070】本発明のトナーにおいて用いられる結着樹脂としては、トナー用の結着樹脂として公知の樹脂をいずれも用いることが可能であるが、好ましくは、ポリエ*30

式 (3)

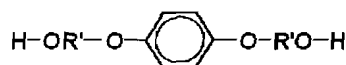


(式中、R はエチレン又はプロピレン基を示し、x 及び y はそれぞれ 1 以上の整数であり、かつ x + y の平均値は 2 ~ 10 である。)

【0075】

※ ※ 【化 13】

式 (4)



(式中、R' は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、又は、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示す。)

【0076】酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数 6 ~ 12 のアルキル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン

* ステルを主成分とする樹脂、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとを有するハイブリッド樹脂成分を含有する樹脂、ビニル系重合体を主成分とする樹脂のいずれかである。本発明において、「主成分」とは、結着樹脂全体に対して 50 質量% 超で含有されていることを意味する。

【0071】本発明のトナーにおいて、結着樹脂としてポリエステルを主成分とする樹脂を用いる場合には、ポリエステルは、トナーの現像性及び定着性能を向上する目的で、クロロホルム不溶分を実質的に含有しないか、または 10 質量% 未満含有するポリエステル及びクロロホルム不溶分を 10 乃至 60 質量% 含有するポリエステルを質量比で 2 : 8 乃至 8 : 2 で混合して使用することが好ましく、より好ましくは質量比で 3 : 7 乃至 7 : 3 で混合して使用することであり、更に好ましくは、4 : 6 乃至 6 : 4 で混合して使用する場合である。

【0072】本発明のトナーにおいて、ポリエステルのモノマーとしては以下のものが挙げられる。

【0073】アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル 1, 3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノール A、下記式 (3) で表わされるビスフェノール誘導体及び下記式 (4) で示されるジオール類が挙げられる。

【0074】

【化 12】

酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

【0077】次に、トナーに含有される結着樹脂として、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとを有するハイブリッド樹脂成分を含有する樹脂を用いる場合について記載する。ハイブリッド樹脂成分の存在は¹³

C-NMR測定により確認することができる。¹³C-NMRスペクトルの分解能を阻害する磁性体を含有する磁性トナーの場合には、磁性トナーを濃塩酸水溶液中に添加して室温で70乃至80時間攪拌することにより磁性体を溶解したものを測定試料とし、測定することができる。また、カーボンブラック、有機顔料を含有するトナーは、そのまま測定試料とすることができる。以下にビニル系重合体としてアクリル酸エステルを用いた場合の¹³C-NMRの測定結果の一例を示す。

【0078】¹³C-NMRスペクトルの測定は以下の条件で行った。

測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400 * 【表2】
¹³C-NMR測定結果

	新たに検出されたシグナル (約 168ppm)	脂肪族カルボン酸の カルボキシル基のシグナル		アクリル酸エステルの カルボキシル基のシグナル (約 176ppm)
		約 172ppm	約 174ppm	
低架橋度ポリエステルユニット	—	○	○	—
ビニル系重合体ユニット	—	—	—	○
ハイブリッド樹脂	○	○	○	○

【0080】本発明のトナーにおいて、結着樹脂に含有されるビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットを有するハイブリッド樹脂成分は、芳香族ビニルモノマー及び（メタ）アクリル酸エステルモノマーを付加重合したビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットとが化学的に結合したものである。ポリエステルユニットにはワックスの分散を制御する効果を有するアルコール成分及び／またはカルボン酸を含有するものである。

【0081】また、ハイブリッド樹脂成分はポリエステルのモノマーであるアルコールと（メタ）アクリル酸エステルとのエステル交換反応により生成する。上記ハイブリッド樹脂成分は、ビニル系重合体ユニットを構成する（メタ）アクリル酸エステルの10乃至60モル％がポリエステルユニットとエステル化反応していれば良いが、好ましくは15乃至50モル％エステル化反応する場合であり、更に好ましくは20乃至45モル％エステル化反応している場合である。もし、ビニル系重合体ユニットを構成する（メタ）アクリル酸エステルの10モル％未満しかポリエステルユニットとエステル化反応していない場合には、ワックスの分散状態の制御効果が十分に得られにくく、60モル％超となる場合には相対的に分子量の大きな成分が増大する結果トナーの低温定着性が低下する場合があり好ましくない。

【0082】ハイブリッド樹脂組成物を構成するポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットの組成は、質量比で30：70乃至90：10であることが好ましく、より好ましくは40：60乃至80：20となる場合であり、更に好ましくは50：50乃至70：30となる場合である。もし、ハイブリッド樹脂成分を形成するポリエステルユニットの含有量が30質量％未満とな

*（日本電子社製）

測定周波数：100.40MHz

パルス条件：5.0μs

データポイント：32768

周波数範囲：10500Hz

積算回数：20000回

測定温度：40℃

試料：測定試料200mgを直径10mmのサンプルチューブに入れ、溶媒としてCDCl₃を添加し、これを40℃の恒温槽内で溶解させて調製する。

【0079】

【表2】

¹³C-NMR測定結果

る場合または90質量％超となる場合のいずれの場合でもハイブリッド樹脂成分とベンジル酸のアルミニウム化合物との相互作用を最適化することが困難であり、ワックスの分散状態を制御することが困難となる場合があり好ましくない。

【0083】本発明のトナーにおいて、ポリエステルユニットを形成するモノマーとしては上記したアルコール成分及び酸成分をそのまま用いることができる。

【0084】ビニル系重合体ユニットを形成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0085】スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘ

キシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類； N -ビニルピロール、 N -ビニルカルバゾール、 N -ビニルインドール、 N -ビニルピロリドンの如き N -ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。

【0086】さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α 、 β -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α 、 β -不飽和酸無水物、該 α 、 β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0087】さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0088】ハイブリッド樹脂成分において、ポリエステルユニットは、三価以上の多価カルボン酸またはその無水物、または、三価以上の多価アルコールで架橋された架橋構造を有していることが好ましい。三価以上の多価カルボン酸またはその無水物としては、例えば、1、

2、4-ベンゼントリカルボン酸、1、2、4、-シクロヘキサントリカルボン酸、1、2、4-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸及びこれらの酸無水物または低級アルキルエステルが挙げられ、三価以上の多価アルコールとしては、例えば、1、2、3-プロパントリオール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールが挙げられるが、好ましくは1、2、4-ベンゼントリカルボン酸及びその酸無水物である。

【0089】本発明のトナーにおいて、結着樹脂のビニル系重合体ユニットは、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよいが、この場合に用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1、3-ブチレングリコールジアクリレート、1、4-ブタンジオールジアクリレート、1、5-ペンタンジオールジアクリレート、1、6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジブチレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；ポリエステル型ジアクリレート類として例えば、商品名MANDA（日本化薬）が挙げられる。

【0090】多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0091】これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量部に対して、0.01~10質量部（さらに好ましくは0.03~5質量部）用いることができる。

【0092】これらの架橋剤のうち、トナー用樹脂に定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものと

して、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を1含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物が挙げられる。

【0093】ハイブリッド樹脂成分においては、ビニル系重合体成分及び／又はポリエステル成分中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル成分を構成するモノマーのうちビニル系共重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物が挙げられる。ビニル系共重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0094】ビニル系重合体とポリエステル樹脂の反応生成物を得る方法としては、先に挙げたビニル系重合体及びポリエステルのそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0095】ビニル系重合体を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサカルボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドの如きケトンパーオキシド類、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリオイルパーオキシド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3

-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレートがあげられる。

【0096】ハイブリッド樹脂成分を含有し、本発明に係る物性を有する結着樹脂を調製できる製造方法としては、例えば、以下の(1)～(6)に示す製造方法を挙げることができる。

【0097】(1)ビニル系重合体、ポリエステル及びハイブリッド樹脂成分をそれぞれ製造後にブレンドする方法であり、ブレンドは有機溶剤（例えば、キシレン）に溶解・膨潤した後に有機溶剤を留去するものであり、好ましくは、このブレンド工程でワックスを添加してワックスを含有する結着樹脂として製造する。尚、ハイブリッド樹脂成分は、ビニル系重合体とポリエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤に溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱することによりエステル交換反応を行なって合成することによって得ることができる。

【0098】(2)ビニル系重合体ユニット製造後に、これの存在下にポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はビニル系重合体ユニット（必要に応じてビニル系モノマーも添加できる）とポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）及び／またはポリエステルとの反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。好ましくは、この工程でワックスを添加する。

【0099】(3)ポリエステルユニット製造後に、これの存在下にビニル系重合体ユニット及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はポリエステルユニット（必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる）とビニル系モノマー及び／またはビニル系重合体ユニットとの反応により製造される。好ましくは、この工程でワックスを添加する。

【0100】(4)ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニット製造後に、これらの重合体ユニット存在下にビニル系モノマー及び／またはポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）を添加することによりハイブリッド樹脂成分を製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。好ましくは、この工程でワックスを添加する。

【0101】(5) ハイブリッド樹脂成分を製造後、ビニル系モノマー及び／またはポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）を添加して付加重合及び／又は縮重合反応を行うことによりビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニットが製造される。この場合、ハイブリッド樹脂成分は上記(2)乃至(4)の製造方法により製造されるものを使用することもでき、必要に応じて公知の製造方法により製造されたものを使用することもできる。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。好ましくは、この工程でワックスを添加する。

【0102】(6) ビニル系モノマー及びポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸等）を混合して付加重合及び縮重合反応を連続して行うことによりビニル系重合体ユニット、ポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂成分が製造される。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。好ましくは、この工程でワックスを添加する。

【0103】上記(1)乃至(5)の製造方法において、ビニル系重合体ユニット及び／またはポリエステルユニットは複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

【0104】上記の(1)～(6)の製造方法の中でも、特に(3)の製造方法が、ビニル系重合体ユニットの分子量制御が容易であり、ハイブリッド樹脂成分の生成を制御することができ、かつワックスを添加する場合にはその分散状態を制御できる点で好ましい。

【0105】次に、トナーに含有される結着樹脂として、ビニル系重合体を主成分とする樹脂を用いる場合について記載する。

【0106】ビニル系重合体を得るためのモノマーとしては、上記したビニル系モノマーをそのまま用いることができるが、好ましくはスチレンー（メタ）アクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましい。

【0107】粉砕法によってトナーを製造する場合に用いられるビニル系重合体の製造においては、酸価を調整するモノマーとして、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸、ビニル酢酸、イソクロトン酸、アングリカ酸及びそれらの α -或いは β -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、アルケニルコハク酸、イタコン酸、メサコン酸、ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又は無水物を用いることができる。このようなモノマーを単独、或いは混合して、他のモノマーと共重合させることにより所望の酸価を有する結着樹脂を得ることができる。この中でも、特に不飽和ジカルボン酸のモノエステル誘導体を用いることが酸価をコントロールする上で好ましい。

【0108】例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ

オクチル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノフェニル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノフェニルなどのような α 、 β -不飽和ジカルボン酸のモノエステル類； n -ブテニルコハク酸モノブチル、 n -オクテニルコハク酸モノメチル、 n -ブテニルマロン酸モノエチル、 n -ドデセニルグルタル酸モノメチル、 n -ブテニルアジピン酸モノブチルのようなアルケニルジカルボン酸のモノエステル類などが挙げられる。

10 【0109】以上のようなカルボキシル基含有モノマーは、結着樹脂を構成するための全モノマー100質量部に対し0.1～20質量部、好ましくは0.2～15質量部添加すればよい。

【0110】上記のようなジカルボン酸のモノエステルモノマーが選択される理由としては、水系の懸濁液に対して溶解度が低く、一方、有機溶媒や他のモノマーへの溶解度の高いエステルの形で用いるのが好ましいからである。

20 【0111】上記のモノマーを重合して得られた重合体中のカルボン酸基及びカルボン酸エステル部位はアルカリ処理を行い、ケン化させても良い。即ち、アルカリのカチオン成分と反応させて、カルボン酸基或いはカルボン酸エステル部位を極性官能基に変化させても良い。

【0112】このアルカリ処理は、結着樹脂製造後、重合時に使用した溶媒中にアルカリ水溶液として投入し、攪拌しながら行なえばよい。本発明に用いることのできるアルカリとしては、Na, K, Ca, Li, Mg, Baの如きアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物；Zn, Ag, Pb, Niの如き遷移金属の水酸化物；アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、ピリジウム塩の如き4級アンモニウム塩の水酸化物が挙げられる。特に好ましい例として、NaOHやKOHが挙げられる。

【0113】上記ケン化反応は、重合体中のカルボン酸基及びカルボン酸エステル部位の全てに渡って行われる必要はなく、部分的にケン化反応が進行し、極性官能基に変わっていればよい。

【0114】ケン化反応に用いるアルカリの量は、重合体中の極性基の種類、分散方法、構成モノマーの種類により一概に決定し難いのであるが、結着樹脂の酸価の0.02～5倍当量であればよい。0.02倍当量より少ない場合はケン化反応が十分でなく、反応によって生じる極性官能基の数が少なくなり、結果として後のケン化による架橋反応が不十分となる。逆に5倍当量を超える場合は、カルボン酸エステル部位などの官能基に対し、エステルの加水分解、ケン化反応による塩の生成などによって官能基に悪影響を及ぼす。

【0115】酸価の0.02～5倍当量のアルカリ処理を施した時は、処理後の残存カチオン濃度が5～1000 ppmの間に含まれ、アルカリの量を規定するのに好

ましく用いることができる。

【0116】粉砕法によってトナーを製造する場合に用いられるビニル系重合体の合成方法としては、溶液重合法、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

【0117】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体（モノマー）を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相（重合体と単量体からなる油相）と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であることの理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

【0118】しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合が好都合である。

【0119】懸濁重合においては、水系溶媒 100 質量部に対して、モノマー 100 質量部以下（好ましくは 10～90 質量部）で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、一般に水系溶媒 100 質量部に対して 0.05～1 質量部使用される。重合温度は 50～95℃が適当であるが、使用する重合開始剤、生成するポリマーによって適宜選択される。

【0120】ビニル系重合体を懸濁重合で製造する場合には、以下に例示する様な多官能性重合開始剤単独あるいは単官能性重合開始剤と併用して生成することが好ましい。

【0121】多官能構造を有する多官能性重合開始剤の具体例としては、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 3-ビス-*t*-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-*t*-ブチルパーオキシヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン、トリス-*t*-ブチルパーオキシ）トリアジン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリクアシッド-*n*-ブチルエステル、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、2, 2-ビス-（4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン及び 2, 2-*t*-ブチルパーオキシオクタン、の如き 1 分子内に 2 つ以上のパーオキサイド基の如き重合開始機能を有する官能基

を有する多官能性重合開始剤；及びジアリルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネート及び *t*-ブチルパーオキシイソプロピルマレートの如き 1 分子内に、パーオキサイド基の如き重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤が挙げられる。

【0122】これらの内、より好ましいものは、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート及び 2, 2-ビス-（4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、及び *t*-ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

【0123】これらの多官能性重合開始剤は、トナーの結着樹脂として要求される種々の性能を満足する為に、単官能性重合開始剤と併用されることが好ましい。特に半減期 10 時間を得る為の分解温度が、併用する多官能性重合開始剤よりも低い重合開始剤を用いることが好ましい。

【0124】具体的には、ベンゾイルパーオキシド、1, 1-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）バレレート、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシジイソプロピル）ベンゼン、*t*-ブチルパーオキシクメン、ジ-*t*-ブチルパーオキシドの如き有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼンの如きアゾおよびジアゾ化合物が挙げられる。

【0125】これらの単官能性重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の効率を適正に保つ為には、重合工程において該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好ましい。

【0126】本発明のトナーにおいて、結着樹脂を構成するビニル系重合体を溶液重合や塊状重合等により製造する場合には、通常のラジカル重合法によって製造することも可能であるが、パーオキサイド基を分子内に 2 個以上有し、各々のパーオキサイド基の開裂反応が起こる 10 時間半減温度の温度差が 5℃以上、好ましくは 7℃以上、更に好ましくは 10℃以上であるラジカル重合開始剤を用いて、ラジカル重合の反応温度差を 5℃以上、好ましくは 7℃以上、更に好ましくは 10℃以上かえて、各々の重合温度において、モノマー組成物を添加して製造される重合体を使用することもできる。

【0127】これらの重合開始剤は、効率の点からモノマー 100 質量部に対し 0.05～2 質量部で用いるのが好ましい。

【0128】この場合、ビニル系重合体は、架橋性モノ

マーで架橋されていることも好ましい。

【0129】架橋性モノマーとしては主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられる。具体例としては、芳香族ジビニル化合物（例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン）；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類（例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの）；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類（例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの）；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類（例えば、ポリオキシエチレン（2）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン（4）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジアクリレート、及び、以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの）；ポリエステル型ジアクリレート化合物類（例えば、商品名MANDA（日本化薬））が挙げられる。多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0130】これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量部に対して、0.0001~1質量部、好ましくは0.001~0.5質量部の範囲で用いることが好ましい。

【0131】これらの架橋性モノマーのうち、トナーの定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（例えばジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

【0132】その他の合成方法としては、塊状重合方法、溶液重合方法を用いることが出来る。しかしながら、塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を速めることで、任意の重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。その点、溶液重合法では、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用

して、また、開始剤量や反応温度を調整することで低分子量の重合体も容易に得ることができ好ましい。特に、重合開始剤使用量を最小限に抑え、開始剤が残留することによる影響を極力抑えるという点で、加圧条件下において重合を行うことが好ましい。

【0133】また、直接重合法によってトナーを製造する際においても、ビニル系重合体を構成するビニル系モノマーとしては、上記のビニル系モノマーをそのまま用いることができる。この場合においても、トナーの機械的強度を高めて安定した帯電特性を得るために重合時に架橋剤を用いても良い。

【0134】架橋剤としては、上記したものを全て用いることができ、その添加量は、他のビニル系単量体100質量部に対して、好ましくは0.05~10質量部、より好ましくは0.1~5質量部である。

【0135】直接重合法によってトナーを製造する場合には、トナーの帯電特性に影響を与えない範囲でポリエステル、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体の如き極性樹脂をトナーに含有させることができる。

【0136】本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合には、トナー中に磁性体が含有される。本発明に用いられる磁性体は、異種元素を含有するマグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き磁性酸化鉄及びその混合物が好ましく用いられる。

【0137】中でもリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、イオウ、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、錫、鉛、亜鉛、カルシウム、バリウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、ガリウム、インジウム、銀、パラジウム、金、白金、タングステン、モリブデン、ニオブ、オスミウム、ストロンチウム、イットリウム、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、ビスマスから選ばれる少なくとも一つ以上の元素を含有する磁性酸化鉄であることが好ましい。特にリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、ゲルマニウム、ジルコニウム、錫、イオウ、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛及びガリウムが好ましい。最も好ましくは、異種元素としてマグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン及びジルコニウムからなるグループから選択される元素を含む磁性酸化鉄である。これらの元素は酸化鉄結晶格子の中に取り込まれても良いし、酸化物として酸化鉄中に取り込まれていても良いし、表面に酸化物あるいは水酸化物として存在しても良い。また、酸化物として含有されているのが好ましい形態である。

【0138】これらの元素は、磁性体生成時に各々の元素の塩を混在させpH調整により、粒子中に取り込むことが出来る。また、磁性体粒子生成後にpH調整、ある

いは各々の元素の塩を添加しpH調整することにより粒子表面に析出させることが出来る。

【0139】これらの元素を有する磁性体は、結着樹脂に対し馴染みが良く、非常に分散性が良い。更にこの分散性のよさが、本発明で用いられるベンジル酸のアルミニウム化合物の分散性を向上することができ、該化合物の効果を十分に発揮することが出来る。磁性体が分散メディアとして働き、ベンジル酸のアルミニウム化合物の分散を磁性体の分散性の良さが援助し、ベンジル酸のアルミニウム化合物の分散性を向上させる。また、これらの磁性体は水分子を吸着し、ベンジル酸のアルミニウム化合物が、水分子による帯電に強調を発揮しやすくする効果を持っている。この効果は酸価を有する結着樹脂と共に用いると一層効果的に発揮できる。またこれらの磁性体は、粒度分布が揃い、その結着樹脂中への分散性とあいまって、トナーの帯電性を安定化することが出来る。

【0140】これらの異種元素の含有率は、磁性酸化鉄の鉄元素を基準として0.05～10質量%であることが好ましい。更に好ましくは0.1～7質量%であり、特に好ましくは0.2～5質量%、更には0.3～4質量%である。異種元素の含有率が0.05質量%より少ないと、これら元素の含有効果が得られなく、良好な分散性、帯電均一性が得られなくなる。異種元素の含有率が10質量%より多くなると、電荷の放出が多くなり帯電不足を生じ、画像濃度が低くなったり、カブリが増加することがある。

【0141】また、これら異種元素の存在状態において、磁性体の表面に近い方に多く存在しているものが好ましい。たとえば、酸化鉄の鉄元素の溶解率が20%のときの異種元素の溶解率が、全異種元素の存在量の20%～100%が好ましい。さらには25%～100%がよく、30%～100%が特に好ましい。表面存在量を多くすることにより分散効果や電氣的拡散効果を、より向上させることができる。

【0142】これらの磁性体は個数平均粒径が0.05～1.0 μ mであることが好ましく、さらには0.1～0.5 μ mのものが好ましい。磁性体はBET比表面積は2～40m²/g（より好ましくは、4～20m²/g）のものが好ましく用いられる。形状には特に制限はなく、任意の形状のものが用いられる。磁気特性としては、磁場795.8kA/m下で飽和磁化が10～200Am²/kg（より好ましくは、70～100Am²/kg）であり、残留磁化が1～100Am²/kg（より好ましくは、2～20Am²/kg）であり、抗磁力が1～30kA/m（より好ましくは、2～15kA/m）であるものが好ましく用いられる。これらの磁性体は結着樹脂100質量部に対し、20～200質量部で用いられる。

【0143】磁性酸化鉄中の元素量は、蛍光X線分析装

置SYSTEM3080（理学電機工業（株）社製）を使用し、JIS K0119蛍光X線分析通則に従って、蛍光X線分析を行なうことにより測定することができる。元素分布については、塩酸又はフッ酸溶解しながらの元素量をプラズマ発光分光（ICP）により測定定量し、各元素の全溶時の濃度に対する各溶解時の各元素濃度からその溶解率を求めることにより得られる。

【0144】また、磁性体の個数平均径は透過電子顕微鏡により拡大撮影した写真をデジタイザー等で測定することにより求めることが出来る。磁性体の磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」（東英工業社製）を用いて外部磁場795.8kA/mの下で測定した値である。比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出する。

【0145】本発明のトナーに使用できる着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトやその他の顔料及び/又は染料を用いることができる。例えば本発明のトナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、染料としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6がある。顔料としては、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGがある。

【0146】本発明に用いられるカーボンブラックは、一次粒子の平均粒径が25～80nmであるものが好ましく、より好ましくは35～55nmである。

【0147】カーボンブラックの一次粒子の平均粒径が25nmよりも小さいとトナーの帯電特性に影響を生じる。また、80nmを超えると着色力が不十分となり、低画像濃度のプリントアウト画像しか得られない。

【0148】トナー中に添加されたカーボンブラックの

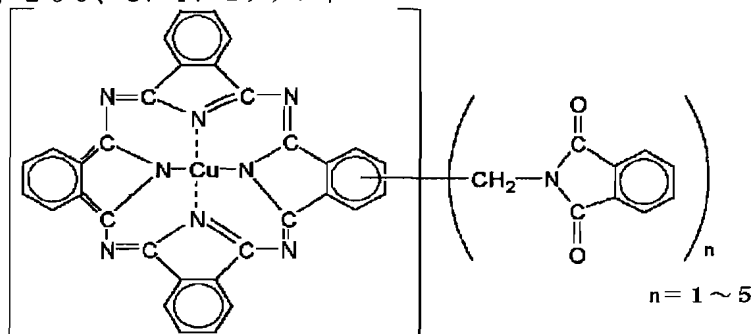
一次粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）による拡大TEM写真から求めることができる。

【0149】また、本発明に用いられるカーボンブラックは、DBP吸油量が40～150ml/100gであることが好ましく、より好ましくは50～140ml/100gである。

【0150】DBP吸油量が40ml/100g未満の場合には、カーボンブラックのストラクチャー構造が短いため、トナーの帯電量が低くなる傾向にあり、DBP吸油量が150ml/100gを超えると長く強固なストラクチャー構造となるため、トナーの均一帯電が困難となる。

【0151】カーボンブラックのDBP吸油量は、「ASTM D2414-79」に準じて測定される。

【0152】本発明のトナーを二成分フルカラー用トナーとして使用する場合には、着色剤として、次の様なものが挙げられる。マゼンタ用着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209、C. I. ピグメント*



【0156】イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 83、C. I. バットイエロー1, 3, 20が挙げられる。

【0157】非磁性トナーにおいて、着色剤の使用量は結着樹脂100質量部に対して、0.1～20質量部、好ましくは0.2～10質量部である。

【0158】本発明のトナーは、上記の如きベンジル酸のアルミニウム化合物と共に他の荷電制御剤を併用しても良い。

【0159】ベンジル酸のアルミニウム化合物と併用できる荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、帯電速度が速く、且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。具体的化合物としては、負摩

* バイオレット19、C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35が挙げられる。

【0153】上記顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。マゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121、C. I. ディスパーズレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27、C. I. ディスパーズバイオレット1等の油溶染料、C. I. ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40、C. I. ベーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28の如き塩基性染料が挙げられる。

【0154】シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17、C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45又は次式で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料が挙げられる。

【0155】

【化14】

擦帯電性として、サリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸またはその誘導体の金属化合物、アゾ顔料またはその誘導体の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリクサアレーンが利用できる。また、正摩擦帯電性としてニグロシン、トリフェニルメタン系化合物、四級アンモニウム塩、四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が好ましく用いられる。

【0160】これらの荷電制御剤は、結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部で、より好ましくは0.5～5質量部使用することができるが、必ずしも必須ではない。

【0161】本発明のトナーは、重量平均粒径が2.5乃至10μmであることが好ましく、より好ましくは

2.5乃至6.0 μm である。

【0162】重量平均粒径が2.5乃至6.0 μm であるトナーは、極めて高精細な画像を得ることができるため好ましいものである。重量平均粒径が2.5 μm 未満である場合には十分な画像濃度が得られにくいいため好ましくない。一方でトナーの小粒径化が進むとベンジル酸のアルミニウム化合物の遊離も生じやすくなるが、本発明のトナーは帯電均一性に優れているので多少のベンジル酸のアルミニウム化合物が遊離し、スリーブ汚染が生じたとしても、その影響を受けにくくなる。

【0163】ところで本発明のトナーに無機微粉体を含むさせることは、トナーの帯電安定性、現像性、流動性及び耐久性を向上させる上で好適な実施形態の一つである。

【0164】本発明に用いられる無機微粉体としては、例えば、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体、アルミナ微粉体の如き無機酸化物の微粉体を単独或いは併用して用いられる。

【0165】また、本発明に用いられる無機微粉体は、疎水化や帯電性のコントロール等を目的とし、必要に応じて、シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤、或いは種々の処理剤を併用して処理されていることも好ましい。これらの中でもシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイルによるシリコーンオイル処理が好ましい。

【0166】本発明のトナーには、未処理の無機微粉体と疎水性無機微粉体を混合して用いても良い。

【0167】例えば本発明に用いられるシリカ微粉体は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

【0168】更に、本発明に用いるシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応、或いは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、或いはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコーンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0169】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリク

ロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 β -クロロエチルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシランメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

【0170】有機ケイ素化合物としては、シリコーンオイルが挙げられる。好ましいシリコーンオイルとしては、25℃における粘度がおおよそ30~1000 mm^2/sec (cSt)のものが用いられ、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルが好ましい。

【0171】シリコーンオイル処理の方法は、例えば、シランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコーンオイルをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、母体となるシリカにシリコーンオイルを噴射する方法によっても良い。又は適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解、或いは分散せしめた後、母体のシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して調製しても良い。

【0172】上記のシリカ微粉体における疎水化処理を酸化チタン微粉体に施したのも本発明のトナーに好ましく用いられる。

【0173】上記の如きシリコーンオイル処理を施した無機微粉体の中でも一次粒子の平均粒径が5~100 nm、更には5~70 nmであるものが流動性や帯電性に対して良好な結果を与え、本発明に係るベンジル酸のアルミニウム化合物とのマッチングが良好なものとなる。BET法で測定した窒素吸着による比表面積では30 m^2/g 以上（特に60~400 m^2/g ）の範囲のものが母体微粉体として好ましく、表面処理された微粉体としては、20 m^2/g 以上（特に40~300 m^2/g ）の範囲のものが好ましい。

【0174】トナー中に添加された無機微粒子の一次粒子の平均粒径は、走査電子顕微鏡（SEM）によるSEM写真から求めることができる。具体的には、トナーの拡大SEM写真中から無機微粉体の一次粒子が確認できる部分を300箇所選び出し、次いで各々の無機微粉体の粒子径を計測し、それらの平均値を無機微粉体の一次粒子の平均粒径とする。

【0175】本発明に用いられる無機微粉体は、トナー100質量部に対して0.03~8質量部使用するの

好ましく、より好ましくは0.1～5質量部である。

【0176】本発明で用いられる各種特性付与を目的とした添加剤としては、例えば、以下のようなものが用いられる。

【0177】(1) 研磨剤としては、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムの如き金属酸化物；窒化ケイ素の如き窒化物；炭化ケイ素の如き炭化物；及び硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムの如き金属塩が用いられる。

【0178】(2) 滑剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンのごときフッ素系樹脂粉末；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムの如き脂肪酸金属塩が用いられる。

【0179】(3) 荷電制御性粒子としては、酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムの如き金属酸化物；カーボンブラック；樹脂微粒子が用いられる。

【0180】これら添加剤は、トナー100質量部に対し、0.05～10質量部が用いられ、好ましくは、0.1～5質量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。

【0181】本発明のトナーは、キャリアと混合して二成分現像剤として使用しても良い。キャリアの抵抗値は、キャリア表面の凹凸度合い、被覆する樹脂の量を調整して $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ にするのが良い。

【0182】キャリアコアを樹脂で被覆した構成を有するキャリアを用いる場合、キャリア表面を被覆する樹脂としては、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、シリコーン樹脂、フッ素含有樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂或いは、これらの混合物を用いることができる。

【0183】被覆樹脂による処理量は、キャリアコアに対して0.1～30質量%であり、好ましくは0.5～20質量%である。これらキャリアの平均粒径は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 70 \mu\text{m}$ を有することが好ましい。

【0184】キャリアコアの磁性材料としては、フェライト、鉄過剰型フェライト、マグネタイト、γ酸化鉄の如き酸化物や、鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの合金を用いることができる。また、これらの磁性材料に含まれる元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムが挙げられる。

【0185】本発明のトナーを製造する方法としては、上述したようなトナー構成材料をボールミルその他の混

合機により十分混合した後、熱ロールニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて良く混練し、冷却固化後、機械的に粉碎し、粉碎粉を分級することによってトナーを得る方法が好ましい。他には、結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化懸濁液とした後に、重合させてトナーを得る重合法トナー製造法；コア材及びシェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいて、コア材あるいはシェル材、あるいはこれらの両方に所定の材料を含有させる方法；結着樹脂溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを得る方法が挙げられる。さらに必要に応じ所望の添加剤とトナーとをヘンシェルミキサーの如き混合機により十分に混合し、本発明のトナーを製造することができる。

【0186】次に本発明のトナーが好ましく用いられる画像形成方法について説明する。

【0187】まず、本発明の画像形成方法に適用できる現像手段について説明する。

【0188】図1において、公知のプロセスにより形成された静電荷像を担持する像担持体、例えば電子写真感光ドラム7は、矢印B方向に回転される。現像剤担持体としての現像スリーブ14は、ホッパー9から供給された一成分現像剤としてのトナー10を担持して、矢印A方法に回転することにより、現像スリーブ14と感光ドラム7とが対向した現像部Dにトナー10を搬送する。現像スリーブ14内には、トナー10が磁性トナーである場合には、現像スリーブ14上に磁氣的に吸引及び保持するために、磁石11が配置されている。トナー10は現像スリーブ14との摩擦により、感光ドラム7上の静電荷像を現像可能な摩擦帯電電荷を得る。

【0189】現像部Dに搬送されるトナー10の層厚を規制するために、磁性トナーである場合には強磁性金属からなる規制磁性ブレード8が、現像スリーブ14の表面から約 $200 \sim 300 \mu\text{m}$ のギャップ幅を持って現像スリーブ14に臨むように、ホッパー9から垂下されている。磁石11の磁極N1からの磁力線がブレード8に集中することにより、現像スリーブ14上にトナー10の薄層が形成される。ブレード8としては非磁性ブレードを使用することもできる。また、トナー10が非磁性トナーである場合には、ウレタンゴム、シリコーンゴム、チップブレードなどの弾性ブレードが用いられる。

【0190】現像スリーブ14上に形成されるトナー10の薄層の厚みは、現像部Dにおける現像スリーブ14と感光ドラム7との間の最小間隙よりも更に薄いものであることが好ましい。このようなトナー薄層により静電荷像を現像する方式の現像装置（即ち非接触型現像装置）に、本発明の現像方法は特に有効である。しかし、現像部において、トナー層の厚みが現像スリーブ14と感光ドラム7との間の最小間隙以上の厚みである現像装置（即ち接触型現像装置）にも、本発明の現像方法は適

用することができる。

【0191】以下、非接触型現像装置の例を説明する。

【0192】上記現像スリーブ14には、これに担持されたトナー10を飛翔させるために、電源15により現像バイアス電圧が印加される。この現像バイアス電圧として直流電圧を使用するときは、静電荷像の画像部（トナー10が付着して可視化される領域）の電位と背景部の電位との間の値の電圧が、現像スリーブ14に印加されることが好ましい。一方、現像画像の濃度を高め或は階調性を向上するために、現像スリーブ14に交番バイアス電圧を印加して、現像部Dに向きが交互に反転する振動電界を形成してもよい。この場合、上記画像部の電位と背景部の電位の間の値を有する直流電圧成分が重畳された交番バイアス電圧を現像スリーブ14に印加することが好ましい。

【0193】また、高電位部と低電位部を有する静電荷像の高電位部にトナーを付着させて可視化する、いわゆる正規現像では、静電荷像の極性と逆極性に帯電するトナーを使用し、一方、静電荷像の低電位部にトナーを付着させて可視化する、反転現像では、トナーは静電荷像の極性と同極性に帯電するトナーを使用する。高電位と低電位というのは、絶対値による表現である。いずれにしても、トナー10は現像スリーブ14との摩擦により静電荷像を現像するための極性に帯電する。

【0194】図2の現像装置では、現像スリーブ14上のトナー10の層厚を規制する部材として、ウレタンゴム、シリコーンゴムの如きゴム弾性を有する材料、或はリン青銅、ステンレス鋼の如き金属弾性を有する材料で形成された弾性板17を使用し、この弾性板17を現像スリーブ14に圧接させていることが特徴である。このような現像装置では、現像スリーブ8上に更に薄いトナー層を形成することができる。図2の現像装置のその他の構成は、図1に示した現像装置と基本的に同じで、図2において図1に付した符号と同一の符号は同一の部材を示す。

【0195】上記のようにして現像スリーブ14上にトナー層を形成する図2に示すような現像装置は、弾性板17によりトナーを現像スリーブ14上に擦りつけるため、トナーの摩擦帯電量も多くなり、画像濃度の向上が図られる。また、非磁性一成分トナーにおいては、このような現像装置が用いられる。

【0196】本発明に用いられる現像剤担持体である現像スリーブは、円筒状基体12と、該基体表面を被覆する被膜層13（樹脂層）を有することも好ましい。その構成は図3に示したようなものである。該樹脂層1は、結着樹脂4、場合によっては導電性物質2、充填剤3、固体潤滑剤5を含有し、円筒状基体6上に被覆されている。導電性物質2が含有されている場合、樹脂層1は導電性なのでトナーの過剰帯電が防止できる。また充填剤3が含有されている場合には、トナーによる該樹脂層1

の摩擦を防ぎ、更に充填剤3の帯電付与性により、トナーの帯電も好適にコントロールできる。また、固体潤滑剤5が含有される場合には、トナーとスリーブとの離型性が向上され、その結果トナーのスリーブ上への融着が防止できる。

【0197】本発明のスリーブにおいて、樹脂層に導電性物質を含有させる場合、該樹脂層の体積抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるものがよい。樹脂層の体積抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、トナーのチャージアップが発生しやすくなり、ブロッチの発生や現像特性の劣化を引き起こすことがある。

【0198】また、該樹脂層の表面粗さは、JIS中心線平均粗さ（Ra）で0.2～3.5 μm の範囲にあることが好ましい。Raが0.2 μm 未満ではスリーブ近傍のトナーの帯電量が高くなりすぎ、鏡映力によりトナーがスリーブ上に引きつけられ、新たなトナーがスリーブから帯電付与を受けられず、現像性が低下する。Raが3.5 μm を超えると、スリーブ上のトナーコート量が増加しすぎてトナーが十分な帯電量を得られず、かつ不均一な帯電となり、画像濃度の低下や濃度ムラの原因となる。

【0199】次に該樹脂層1を構成する各材料について説明する。

【0200】図3において導電性物質2としては、例えばアルミニウム、銅、ニッケル、銀の如き金属粉体；酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズの如き金属酸化物；カーボンファイバー、カーボンブラック、グラファイトの如き炭素同素体が挙げられる。このうちカーボンブラックは特に電気伝導性に優れ、高分子材料に充填して導電性を付与したり、添加量のコントロールで、ある程度任意の導電度を得ることができるために好適に用いられる。本発明に使用するカーボンブラックの個数平均粒径は0.001～1.0 μm 、好ましくは0.01 μm ～0.8 μm のものが良い。カーボンブラックの個数平均粒径が1 μm を超える場合には、樹脂層の体積抵抗を制御しづらくなり好ましくない。

【0201】導電性物質の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1～300質量部であり、より好ましくは1～100質量部である。

【0202】充填剤3としては、従来より公知のトナー用ネガ帯電性荷電制御剤、あるいはポジ帯電性荷電制御剤を添加しても良い。このほかの物質として、例えばアルミナ、アスベスト、ガラス繊維、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、シリカ、ケイ酸カルシウムの如き無機化合物；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、PMMA、メタクリレートのターポリマー（例えばポリスチレン／n-ブチルメタクリレート／シランターポリマー）、スチレン-ブタジエン系共重合体、ポリカプロラ

クトン；ポリカプロラクタム、ポリビニルピリジン、ポリアミドの如き含窒素化合物；ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラクロロフルオロエチレン、ペルフルオロアルコキシル化エチレン、ポリテトラフルオロアルコキシエチレン、フッ素化エチレンプロピレンーポリテトラフルオロエチレン共重合体、トリフルオロクロロエチレンー塩化ビニル共重合体といった高度にハロゲン化された重合体；ポリカーボネート、ポリエステルが挙げられる。中でもシリカ及びアルミナが、それ自身の硬さ及びトナーに対する帯電制御性を有するので好ましく用いられる。

【0203】充填剤の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1～500質量部、より好ましくは1～200質量部である。

【0204】固体潤滑剤5としては、例えば二硫化モリブデン、窒化硼素、グラファイト、フッ化グラファイト、銀ーセレン化ニオブ、塩化カルシウムーグラファイト、滑石が挙げられる。このうちグラファイトは潤滑性と共に導電性を有し、高すぎる電荷を有するトナーを減少させ、現像に好適な帯電量を持たせる働きがあることから好適に用いられる。

【0205】固体潤滑剤の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1～300質量部であり、より好ましくは1～150質量部である。

【0206】場合によっては、該導電性物質2、該充填剤3や固体潤滑剤5が分散される結着樹脂4としては、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂の如き樹脂が用いられる。特に熱硬化性もしくは光硬化性の樹脂が好ましい。

【0207】また本発明におけるスリーブ表面の樹脂層中の導電性物質、或いは充填剤や固体潤滑剤を表面に好適に露出させるために、または、表面を平滑化处理して均一な凹凸表面を作るために、後述の磨き加工等の手段により表面を平滑化处理することにより、さらに好ましい性能を付与することが可能である。特に、ベタ黒やハーフトーン画像に発生する縦スジ現象や初期の画像濃度の立上がりに効果があり、特に高温高湿下での効果が大きい。フェルトや砥粒の付着した帯状研磨材での磨き加工を施すことで、スリーブの表面凹凸を均一に仕上げるので、スリーブ上のトナーコート量が均一化し、その結果スリーブとの摩擦帯電を受けたトナーのみが現像領域に搬送されるようになる。従って、上記効果が得られるものと考えられる。

【0208】上記のように平滑化处理を施した後も、コート層表面はJIS B 0601におけるRaで0.2～3.5μmの範囲の凹凸を保持していることが好ましく、より好ましくは0.3～2.5μm程度である。

理由は前記と同様である。

【0209】円筒基体6としては、非磁性金属円筒管、樹脂円筒管が好ましく用いられ、例えば、ステンレス円筒管、アルミニウム円筒管、銅合金円筒管等の非磁性の円筒管が用いられる。円筒管を作製する方法としては、引き抜き法や押し出し法があり、更に円筒管自体の寸法精度を上げる場合には、切削や研磨を施して所定の寸法精度とする。円筒管の真直度は30μm以下であることが好ましく、さらには20μm以下が好ましく良好な画像が得られる。また必要に応じて適度な凹凸を表面に付与するためにサンドブラストや研磨により粗面を形成してもよい。ブラストに用いられる砥粒は定形粒子でも不定形粒子でも構わない。

【0210】次に、本発明の現像方法を適用し得る画像形成方法を、図4に概略的に示す接触帯電手段及び接触転写手段を有する画像形成装置を参照しながら説明する。本発明の現像方法は、コロナ帯電方式及び／又はコロナ転写方式を使用する画像形成方法にも適用できる。

【0211】光導電層801a及び導電性基層801bを有する回転ドラム型の感光体801は、図面上時計の針の回転方向に所定の周速（プロセススピード）で回転される。導電性弾性層802a及び芯金802bを有している帯電ローラ802は、帯電バイアス電源803によりバイアスが印加されている。帯電ローラ802は、感光体801に押圧力により圧接されており、感光体801の回転に伴い従動回転する。

【0212】帯電ローラ802にバイアスV₂が印加されることで感光体801の表面が所定の極性・電位に帯電される。次いで画像露光804によって静電荷像が形成され、現像手段805によりトナー画像として順次可視化されていく。

【0213】現像手段805を構成する現像スリーブには、現像バイアス印加手段813よりバイアスV₁が印加される。現像により像担持体上に形成されたトナー像は、転写バイアス電源807により転写バイアスV₃が印加された当接転写手段としての転写ローラ806

（導電性弾性層806a、芯金806b）により転写材808に静電転写され、転写材上のトナー像は、加熱ローラ811a及び加圧ローラ811bを有する加熱加圧手段811により加熱加圧定着される。トナー画像転写後の感光体801面では転写残りトナーの如き付着汚染物質を、感光体801にカウンター方向に圧接した弾性クリーニングブレードを具備したクリーニング装置809で清浄面化され、更に除電露光装置810により除電されて、繰り返して作像される。

【0214】一次帯電手段としては、以上のごとく接触帯電手段として帯電ローラ802を用いて説明したが、帯電ブレード、帯電ブラシの如き接触帯電手段でもよく、更に、非接触のコロナ帯電手段でもよい。接触帯電手段の方が帯電工程におけるオゾンの発生が少ないた

め好ましい。転写手段としては、以上のごとく転写ローラー806を用いて説明したが転写ブレード又は転写ベルトの如き接触帯電手段でもよく、更に非接触のコロナ転写手段でもよい。接触転写手段の方が転写工程におけるオゾンの発生が少ない。

【0215】また更に、本発明の画像形成方法に適用できる別の定着法について図5に示す定着手段を用いて説明する。図5は、トナー顔画像が形成されている記録材519を、固定支持された加熱体511と該加熱体に対向圧接し且つフィルム515を介して該記録材を該加熱体に密着させる加圧ローラー518とにより加熱定着する手段を示す。

【0216】図5に示す定着装置において加熱体511は、従来の熱ロールに比べて熱容量が小さく、線状の加熱部を有するものであって、加熱部の最高温度は100〜300℃であることが好ましい。

【0217】また、加熱体511と加圧部材としての加圧ローラー518との間に位置する定着フィルム515は、厚さ1〜100 μ mの耐熱性のシートであることが好ましく、これら耐熱性シートとしては耐熱性の高い、ポリエステル、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ポリアミドの如きポリマーシートの他、アルミニウムの如き金属シート及び、金属シートとポリマーシートから構成されたラミネートシートが用いられる。

【0218】より好ましい定着フィルムの構成としては、これら耐熱性シートが離型層及び／又は低抵抗層を有していることである。

【0219】511は、装置に固定支持された低熱容量線状加熱体であって、一例として厚み1.0mm、幅10mm、長手長240mmのアルミナ基板512に抵抗材料513を幅1.0mmに塗工したもので、長手方向両端より通電される。通電はDC100Vの周期20msecのパルス状波形で検温素子514によりコントロールされた所望の温度、エネルギー放出量に応じたパルス幅をそのパルス幅を変化させて与える。略パルス幅は0.5msec〜5msecとなる。この様にエネルギー及び温度を制御された加熱体511に当接して、図中矢印方向に定着フィルム515は移動する。

【0220】この定着フィルムの一例として厚み20 μ mの耐熱フィルム（例えば、ポリイミド、ポリエーテルイミド、PES、PFAに少なくとも画像当接面側にPTFE、PAFの如き弗素樹脂）に導電剤を添加した離型層を10 μ mコートしたエンドレスフィルムである。一般的には総厚は100 μ m未満、より好ましく40 μ m未満が良い。フィルムの駆動は駆動ローラー516と従動ローラー517による駆動とテンションにより矢印方向に皺を生じることなく移動する。

【0221】518は、シリコンゴムの如き離型性の良いゴム弾性層を有する加圧ローラーで、総圧4〜20kgでフィルムを介して加熱体を加圧し、フィルムと圧接回転する。記録材519上の未定着トナー520は、入口ガイド521により定着部に導かれ、上述の加熱により定着画像を得るものである。

【0222】なお、定着フィルム515は、エンドレスベルトで説明したが、シート送り出し軸及び巻き取り軸を使用し、定着フィルムは有端のフィルムであってもよい。

【0223】次に、二成分系現像剤を用いる現像装置について記載する。

【0224】図6は、二成分系現像剤を使用する現像装置の概略的説明図であり、現像剤室R₁と攪拌室R₂には、トナーと磁性キャリアとを混合して得られた二成分系現像剤49が投入される。二成分系現像剤49は、スクリュウ43と44によって混合攪拌されながら搬送され、現像剤室R₁と攪拌室R₂とを循環する。攪拌室R₂の上部には、補給用トナーを収容したトナー貯蔵室R₃が設けられている。現像剤室R₁に搬送された二成分系現像剤は、現像スリーブ41の回転に伴い、マグネットローラ42の有する磁力によって、現像スリーブ41の表面に担持されることで磁気ブラシ49bを形成する。そして磁気ブラシを感光体ドラムの表面に接触させることで、感光体ドラム表面に担持された静電荷像が現像される。

【0225】本発明のトナーに係る物性の測定方法を以下に示す。

【0226】（1）酸価の測定

JIS K0070に記載の測定方法に準拠して行う。
測定装置：電位差自動滴定装置 AT-400（京都電子社製）

装置の校正：トルエン120mlとエタノール30mlの混合溶媒を使用する。

測定温度：25℃

試料調製：トナー1.0gをトルエン120mlに添加して室温（約25℃）で約10時間マグネチックスターラーで攪拌して溶解する。更にエタノール30mlを添加して試料溶液とする。

【0227】測定操作：

1）試料は予め結着樹脂（重合体成分）以外の添加物を除去して使用するか、結着樹脂及び架橋された結着樹脂以外の成分の酸価及び含有量を予め求めておく。試料の粉碎品0.5〜2.0（g）を精秤し、重合体成分の重さをW（g）とする。例えば、トナーから結着樹脂の酸価を測定する場合は、着色剤又は磁性体等の酸価及び含有量を別途測定しておき、計算により結着樹脂の酸価を求める。

2）300（ml）のビーカーに試料を入れ、トルエン／エタノール（4／1）の混合液150（ml）を加え

溶解する。

3) 0.1 mol/l の KOH のエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する（例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置 AT-400 (workstation) と ABP-410 電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる）。

4) この時の KOH 溶液の使用量を S (ml) とし、同時にブランクを測定し、この時の KOH 溶液の使用量を B (ml) とする。

5) 次式により酸価を計算する。f は KOH のファクターである。

$$\text{【0228】酸価 (mg KOH/g)} = \{(S - B) \times f \times 5.61\} / W$$

【0229】(2) THF 可溶分の分子量測定

結着樹脂又はトナーの THF 可溶分の THF (テトラヒドロフラン) を溶媒とした GPC による分子量分布は次の条件で測定し、分子量 1000 以上を測定するものとする。

【0230】40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒として THF を毎分 1 ml の流速で流し、THF 試料溶液を約 100 μl 注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製あるいは昭和電工社製の分子量が 10² ~ 10⁷ 程度のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器には RI (屈折率) 検出器を用いる。なお、カラムをしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製の shodex GPC KF-801、80 *

$$\text{THF 不溶分} = \frac{(W_1 - (W_3 + W_2))}{W_1 - W_3} \times 100 \text{ (質量\%)}$$

【0236】あるいは、抽出成分 (W₄ g) を秤量し、THF 不溶分を下記式から求めてもよい。

【0237】

【数2】

$$\text{THF 不溶分} = \frac{W_4 - W_3}{W_1 - W_3} \times 100 \text{ (質量\%)}$$

【0238】(4) ワックスの融点測定

示差走査熱量計 (DSC 測定装置), DSC-7 (パーキンエルマー社製) を用いて ASTM D3418-82 に準じて測定する。

【0239】測定試料は 2 ~ 10 mg、好ましくは 5 mg を精密に秤量する。

【0240】これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲 30 ~ 200℃の間で、昇温速度 10℃/min で常温常湿下で測定を行う。

* 2、803、804、805、806、807、800 P の組み合わせや、東ソー社製の TSK gel G1000H (H_{XL})、G2000H (H_{XL})、G3000H (H_{XL})、G4000H (H_{XL})、G5000H (H_{XL})、G6000H (H_{XL})、G7000H (H_{XL})、TSK guard column の組み合わせを挙げることができる。

【0231】上記の方法で得られた GPC による分子量分布から、各分子量領域の成分の含有量、メインピーク分子量、サブピーク又はショルダーの位置を求める。

【0232】また、試料は以下の様にして作製する。

【0233】試料を THF 中に入れ、数時間放置した後、十分振とうし THF とよく混ぜ（試料の合一体が無くなるまで）、更に 12 時間以上静置する。その時 THF 中への放置時間が 24 時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ 0.2 ~ 0.5 μm、例えばマイシヨリディスク H-25-2 (東ソー社製) などが使用できる。）を通過させたものを GPC の試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分が、0.5 ~ 5 mg/ml となるように調整する。

【0234】(3) THF 不溶分の測定

トナーサンプル 0.5 ~ 1.0 g を秤量し (W₁ g)、円筒濾紙（例えば東洋濾紙社製 No. 86R）を入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒として THF 200 ml を用いて 10 時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分溶液をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF 可溶樹脂成分量を秤量する (W₂ g)。トナー中の樹脂成分以外の重さを求める (W₃ g)。THF 不溶分は下記式から求められる。

【0235】

【数1】

【0241】この昇温過程で、温度 30 ~ 200℃の範囲における DSC 曲線のメインピークの吸熱ピークが得られる。この吸熱メインピークの温度をもってワックスの融点とする。

【0242】(5) トナーの DSC 曲線の測定

上記ワックスの融点の測定と同様にして、トナーの昇温過程における DSC 曲線を測定する。

【0243】(6) 結着樹脂のガラス転移温度 (T_g) の測定

示差走査熱量計 (DSC 測定装置), DSC-7 (パーキンエルマー社製) を用いて ASTM D3418-82 に準じて測定する。

【0244】測定試料は 5 ~ 20 mg、好ましくは 10 mg を精密に秤量する。

【0245】これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲 30 ~ 20

0℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、温度40～100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0246】このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明におけるガラス転移温度 T_g とする。

【0247】(7) ワックスの分子量分布の測定

GPC測定装置：GPC-150C（ウォーターズ社）

カラム：GMH-HT30cm2連（東ソー社製）

温度：135℃

溶媒： α -ジクロロベンゼン（0.1%アイオノール添加）

流速：1.0ml/min

試料：0.15%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0248】(8) トナーの水に対する接触角の測定
測定装置：FACE接触角測定装置（協和界面化学社製）

測定温度：23～25℃

測定湿度：相対湿度40～60%

試料調製：約10gのトナーを200kgf/cm²の圧力で2分間圧縮成型して、直径25mm、厚さ約10mmの円盤状の試料を作製する。これを内径約27mmのガラス製サンプルビン（例えば、スナップカップNo. 30）に入れ、100～120℃に加熱されたホットプレート上でテフロン（登録商標）製のシートを介して5～10分程度490～980kPa（5～10kgf/cm²）の圧力をかける。トナーが軟化・溶融したならば、室温まで冷却してガラス製サンプルビンを破壊してトナーの溶融・成型物を取り出す。これを#280→#800→#1500の研磨剤を用いて順次研磨することにより直径25mm、厚さ5mmの円盤状試料とする。接触角の測定面は目視で傷がない様に仕上げる。尚、測定にはイオン交換水または市販の精製水を使用し、各試料について5回接触角を測定してその平均値をもってトナーの水に対する接触角とする。

【0249】(9) トナーの粒度分布の測定

本発明のトナーの粒度分布の測定は、コールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例え *

〔低分子量ポリエステル樹脂の製造〕

〔製造例1〕

- ・テレフタル酸
- ・イソフタル酸
- ・アジピン酸

* ば、ISOTONR-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100 μ mアパーチャーを用いて、2 μ m以上のトナーの体積、個数を各チャンネル毎に測定して体積分布と個数分布とを算出し、得られたトナー粒子の体積分布から重量基準のトナーの重量平均粒径（D₄）、及び個数分布から個数平均粒径（D₁）を求めた。

【0250】測定チャンネルとしては、2.00～2.52 μ m未満；2.52～3.17 μ m未満；3.17～4.00 μ m未満；4.00～5.04 μ m未満；5.04～6.35 μ m未満；6.35～8.00 μ m未満；8.00～10.08 μ m未満；10.08～12.70 μ m未満；12.70～16.00 μ m未満；16.00～20.20 μ m未満；20.20～25.40 μ m未満；25.40～32.00 μ m未満；32.00～40.30 μ m未満の13チャンネルを用いる。

【0251】(10) トナーの誘電正接の測定
4284AプレジジョンLCRメーター（ヒューレット・パッカード社製）を用いて、1kHz及び1MHzの周波数で校正後、周波数100kHzにおける複素誘電率の測定値から誘電正接（ $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ ）を算出する。

【0252】トナーを0.5～0.7g秤量し、39200kPa（400kgf/cm²）の荷重を2分間かけて成型し、直径25mm、厚さ1mm以下（好ましくは、0.5～0.9mm）の円盤状の測定試料にする。この測定試料を直径25mmの誘電率測定治具（電極）を装着したARES（レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製）に装着し、温度150℃まで加熱して溶融固定する。その後、温度25℃まで冷却し、500gの荷重をかけた状態で100kHzを含む、100Hz～1MHzの周波数範囲で測定することにより得られる。

【0253】

【実施例】以下、製造例及び実施例によって本発明を説明する。

【0254】

- 42モル%
- 3モル%
- 2モル%

・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体

(R:エチレン基、 $x+y=2$ 、2)

53モル%

上記カルボン酸及びアルコールにエステル化触媒を添加して縮重合して、THF不溶分を実質的に含有しない、 11mg KOH/g の酸価を有するポリエステル樹脂(L-1)を得た。

※ びアルコール成分の合計量を100質量部とした時、10質量部となる量の表3に示すワックス(3)を添加する以外は同様にして、低分子量ポリエステル(L-2)を得た。

【0255】[製造例2] 製造例1において、酸成分及*

【0256】

[製造例3]

・テレフタル酸

42モル%

・イソフタル酸

3モル%

・アジピン酸

2モル%

・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体

(R:エチレン基、 $x+y=2$ 、2)

50モル%

・上記酸成分及び上記アルコール成分の合計量を100質量部とした時、3質量部となる量のワックス(2)

(aの平均値が40)

上記の処方では製造例1と同様にして、低分子量ポリエステル(L-3)を得た。

※ 【0257】

※

[製造例4]

・テレフタル酸

5モル%

・フマル酸

35モル%

・トリメリット酸

17モル%

・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体

(R:エチレン基、 $x+y=2$ 、2)

18モル%

・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体

(R:プロピレン基、 $x+y=2$ 、2)

25モル%

上記カルボン酸及びアルコールを用いた以外は製造例1 ★-4)を得た。

と同様にして、THF不溶分を実質的に含有しない、 36mg KOH/g の酸価を有するポリエステル樹脂(L★

【0258】

[製造例5]

・テレフタル酸

30モル%

・アジピン酸

20モル%

・トリメリット酸

3モル%

・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体

(R:プロピレン基、 $x+y=2$ 、2)

47モル%

上記カルボン酸及びアルコールを用いた以外は製造例1 ☆-5)を得た。

と同様にして、THF不溶分を実質的に含有しない、 16mg KOH/g の酸価を有するポリエステル樹脂(L☆

【0259】

[高分子量ポリエステル樹脂の製造]

[製造例6]

・テレフタル酸

23モル%

・アジピン酸

10モル%

・トリメリット酸

19モル%

・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体

(R:プロピレン基、 $x+y=2$ 、2)

48モル%

上記カルボン酸及びアルコールを重縮合してTHF不溶分を約38質量%含有し、酸価は 9mg KOH/g である高分子量ポリエステル樹脂(H-1)を得た。

◆ びアルコール成分の合計量を100質量部とした時、10質量部となる量のワックス(3)を添加する以外は同様にして、高分子量ポリエステル(H-2)を得た。

【0260】[製造例7] 製造例6において、酸成分及◆

【0261】

[製造例8]

57

58

- ・テレフタル酸 20モル%
- ・アジピン酸 18モル%
- ・トリメリット酸 11モル%
- ・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体
(R:プロピレン基、 $x+y:2.2$) 32モル%
- ・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体
(R:エチレン基、 $x+y=2.2$) 16モル%
- ・上記酸成分及びアルコール成分の合計量を100質量部とした時、3質量部となる量のワックス(2)
(aの平均値が40)

上記の処方で製造例6と同様にして、高分子量ポリエステル(H-3)を得た。

【0262】[製造例9] 製造例8において、酸成分及びアルコール成分の合計量を100質量部とした時、10質量部となる量のワックス(3)にワックスを変更する以外は同様にして、高分子量ポリエステル(H-4)を得た。

【0263】[製造例10] 製造例8において、酸成分及びアルコール成分の合計量を100質量部とした時、*

[製造例12]

- ・フマル酸 39モル%
- ・トリメリット酸 17モル%
- ・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体
(R:プロピレン基、 $x+y=2.2$) 26モル%
- ・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体
(R:エチレン基、 $x+y=2.2$) 18モル%

上記カルボン酸及びアルコールを用いた以外は製造例6と同様にして、THF不溶分を約27質量%含有し、32mg KOH/gの酸価を有するポリエステル樹脂(H-7)を得た。

【0266】[製造例13] 製造例12において、酸成※

[製造例14]

- ・フマル酸 35モル%
- ・トリメリット酸 20モル%
- ・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体
(R:エチレン基、 $x+y=2.2$) 15モル%
- ・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体
(R:プロピレン基、 $x+y=2.2$) 25モル%

上記カルボン酸及びアルコールを用いた以外は製造例6と同様にして、THF不溶分を約42質量%含有し、34mg KOH/gの酸価を有するポリエステル樹脂(H-9)を得た。

【0268】[製造例15] 製造例14において、酸成★

[比較製造例1]

- ・テレフタル酸 30モル%
- ・トリメリット酸 15モル%
- ・ステアリルアルコール 25モル%
- ・1, 2, 3-プロパントリオール 25モル%

上記カルボン酸及びアルコールを重縮合してTHF不溶分を約82質量%含有し、酸価は1mg KOH/gであ

* 10質量部となる量のワックス(1)にワックスを変更する以外は同様にして、高分子量ポリエステル(H-5)を得た。

【0264】[製造例11] 製造例8において、酸成分及びアルコール成分の合計量を100質量部とした時、10質量部となる量のワックス(5)にワックスを変更する以外は同様にして、高分子量ポリエステル(H-6)を得た。

【0265】

※分及びアルコール成分の合計量を100質量部とした時、10質量部となる量のワックス(3)を添加する以外は同様にして、高分子量ポリエステル(H-8)を得た。

【0267】

★分及びアルコール成分の合計量を100質量部とした時、10質量部となる量のワックス(4)を添加する以外は同様にして、高分子量ポリエステル(H-10)を得た。

【0269】

る比較用ポリエステル樹脂(1)を得た。

【0270】[比較製造例2] 比較製造例1において、

酸成分及びアルコール成分の合計量を 100 質量部とした時、10 質量部となる量のワックス (6) を添加する*

* 以外は同様にして、比較用ポリエステル (2) を得た。
【0271】

〔比較製造例 3〕

・テレフタル酸	35 モル%
・トリメリット酸	15 モル%
・エチレングリコール	45 モル%

上記カルボン酸及びアルコールを重縮合して実質的に THF 不溶分を含有しなく、酸価は 46 mg KOH/g で※

※ ある比較用ポリエステル樹脂 (3) を得た。
【0272】

<実施例 1>

・低分子量ポリエステル樹脂 (L-1)	50 質量部
・高分子量ポリエステル樹脂 (H-1)	50 質量部
・磁性体 (平均粒径 0.22 μm 、保磁力 9.6 kA/m、飽和磁化 83 Am ² /kg、 残留磁化 15 Am ² /kg)	90 質量部
・ワックス (3)	5 質量部
・ベンジル酸のアルミニウム化合物 (置換基を有していないベンジル酸 2 モルとアルミニウム原子 1 モルからなる化合物)	3 質量部

上記原料混合物を 130℃ に加熱された二軸混練押出機によって熔融混練を行った。混練物は放冷後、カッターミルで粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級機で分級し、重量平均粒径 7.3 μm の磁性トナーを得た。

【0273】この磁性トナー 100 質量部に、疎水性乾式シリカ (BET 比表面積 200 m²/g) 1.0 質量部をヘンシェルミキサーで外添混合して磁性トナー (1) とした。

【0274】このトナー (1) の THF 不溶分を測定したところ、表 4 に示す様に、結着樹脂に対して 37 質量% の THF 不溶分を含有していた。THF 可溶分の分子量を測定したところ、ピーク分子量 7200、分子量 10 万以上乃至 1000 万未満の成分を 11 質量% 含有し、分子量 5000 以上乃至 10 万未満の成分を 63 質量% 含有し、かつ分子量 1000 以上乃至 5000 未満の成分を 21 質量% 含有していた。また、トナーの酸価を測定したところ、20 mg KOH/g であった。トナー及びトナーに含有される結着樹脂の各物性を表 4 に示す。

【0275】このトナーを用いて、常温常湿環境下 (23.5℃/60%RH) において、キヤノン製複写機 G40 P-215 及び NP-6085 で画像特性の評価及び定★

<比較例 1>

・比較用ポリエステル樹脂 (1)	100 質量部
・磁性体 (平均粒径 0.22 μm 、保磁力 9.6 kA/m、飽和磁化 83 Am ² /kg、 残留磁化 15 Am ² /kg)	90 質量部
・ワックス (6)	5 質量部
・ベンジル酸のホウ素化合物 (置換基を有していないベンジル酸 2 モルとホウ素原子 1 モルからなる化合物)	3 質量部

上記ポリエステル樹脂、ワックス等を用いた以外は実施

★ 着部材に対するトナーの付着状態を評価したところ、表 5 に示したような良好な結果が得られた。

【0276】次に、NP-6085 の定着器をとりはずし外部駆動装置、定着器の温度制御装置及びローラーの加圧力を調整する装置を装着した定着試験装置を試作した。ローラー周速を 150 mm/秒、総加圧力を 392 N (40 kgf) として、1.2 の画像濃度を与えるトナーを現像した未定着画像を用いて、ローラー表面温度を 150℃ に設定して低温定着試験を行ない、ローラー表面温度を 220℃ に設定して耐高温オフセット性を評価したところ、表 5 に示したような良好な結果が得られた。

【0277】<実施例 2~14>実施例 1 において、表 4 に示すポリエステル及びワックスを用いた以外は同様にして本発明の磁性トナー (2) ~ (14) を製造し、評価した。

【0278】<実施例 15>実施例 1 において、ベンジル酸のアルミニウム化合物を、それぞれの芳香環の p 位に t-ブチル基を有するベンジル酸 2 モルとアルミニウム原子 1 モルからなる化合物に変更する以外は同様にして本発明の磁性トナー (15) を製造し、評価した。

【0279】

例 1 と同様にして比較用磁性トナー (1) を製造した。

評価結果を表5に示す。

【0280】＜比較例2＞比較例1において、結着樹脂を比較用ポリエステル（2）105質量部に変更し、ワックス（6）を用いないこと以外は同様にして比較用磁性トナー（2）を製造した。評価結果を表5に示す。

【0281】＜比較例3＞比較例1において、結着樹脂を比較用ポリエステル（3）100質量部に変更し、ワックスをワックス（7）に変更した以外は同様にして比較用磁性トナー（3）を製造した。評価結果を表5に示す。

【0282】＜比較例4＞比較例1において、ベンジル酸のホウ素化合物をベンジル酸のアルミニウム化合物（置換基を有していないベンジル酸2モルとアルミニウム原子1モルからなる化合物）に変更する以外は同様にして比較用磁性トナー（4）を製造し、評価した。

【0283】＜比較例5＞比較例3において、ベンジル酸のホウ素化合物をベンジル酸のアルミニウム化合物（置換基を有していないベンジル酸2モルとアルミニウム原子1モルからなる化合物）に変更する以外は同様にして比較用磁性トナー（5）を製造し、評価した。

【0284】・低温定着性のランク（4. 9 kPa（50 g/cm²）の加重を加えて摺擦）

ランク5：摺擦による濃度低下率が5%未満

ランク4：摺擦による濃度低下率が10%未満

ランク3：摺擦による濃度低下率が15%未満

ランク2：摺擦による濃度低下率が20%未満

*

	ワックス種	ピーク分子量	Mw/Mn	吸熱メインピーク温度
ワックス(1)	炭化水素系ワックス	660	1.7	84℃
ワックス(2)	式(2)で表せる水酸基を有するワックス(aの平均値が40)	1200	2.0	114℃
ワックス(3)	炭化水素系ワックス	1100	1.1	109℃
ワックス(4)	マレイン酸変性ポリプロピレン	2300	6.7	117℃
ワックス(5)	ポリプロピレン	3700	9.3	128℃
ワックス(6)	ポリプロピレン	5900	24	133℃
ワックス(7)	炭化水素系ワックス	300	1.2	65℃
ワックス(8)	ポリプロピレン	6300	24	135℃
ワックス(9)	炭化水素系ワックス	300	1.2	67℃

【0289】

【表4】

* ランク1：摺擦による濃度低下率が20%以上

【0285】・ホットオフセットのランク

ランク5：まったく発生せず

ランク4：軽微なオフセット発生するが、実用的には許容できる

ランク3：目視で容易に判別できるオフセット発生

ランク2：顕著なオフセット発生

ランク1：紙がローラーに巻き付く

【0286】・定着器の加熱部材のトナー汚染のランク

10 ランク5：まったくトナー汚染発見られず

ランク4：軽微な汚染有るが、実用的には許容できる

ランク3：目視で容易に判別できる汚染見られる

ランク2：顕著な汚染見られる

ランク1：紙の表面、裏面等に汚染トナーが付着する

【0287】・トナーのブロッキング評価（50℃の環境に72時間放置して評価）

ランク5：トナーの流動性に変化が見られない

ランク4：トナーの流動性が若干低下している

ランク3：トナーの凝集体が見られるが、容易にほぐれる

20

ランク2：トナーの凝集体が見られ、芯があり完全にはほぐれない

ランク1：ケーキング

【0288】

【表3】

	※'k'レジタ	ト-製造時に添加したワックス	ト-の結着樹脂の酸価 (mgKOH/g)	ト-の結着樹脂の TBP 不溶分 (質量%)	ト-の分子量	分子重 10 万以上 1000 万未満の成分 (質量%)	分子重 5000 以上 10 万未満の成分 (質量%)	分子重 1000 以上 5000 未満の成分 (質量%)	誘電正接 ($\times 10^{-4}$)	ト-の 接合角 (度)
実施例 1	L:150 質量部 H:150 質量部	ワックス(5) 5 質量部	8	26	7200	11	63	19	12.6	105
実施例 2	L:260 質量部 H:150 質量部	-							11.4	108
実施例 3	L:150 質量部 H:260 質量部	-							7.3	115
実施例 4	L:350 質量部 H:150 質量部	ワックス(5) 5 質量部	7	23	7600	11	66	19	10.1	106
実施例 5	L:150 質量部 H:350 質量部	ワックス(5) 5 質量部	7	26	7200	16	63	19	6.4	116
実施例 6	L:150 質量部 H:460 質量部	-	7	29	7700	10	70	18	5.7	120
実施例 7	L:150 質量部 H:560 質量部	-							10.3	114
実施例 8	L:150 質量部 H:660 質量部	-							4.9	126
実施例 9	L:150 質量部 H:730 質量部 H:630 質量部	-							7.7	115
実施例 10	L:150 質量部 H:230 質量部 H:630 質量部	-							5.9	123
実施例 11	L:450 質量部 H:750 質量部	ワックス(5) 5 質量部	34	43	12000	26	59	13	24.6	103
実施例 12	L:450 質量部 H:860 質量部	-							19.3	110
実施例 13	L:550 質量部 H:950 質量部	ワックス(5) 5 質量部	17	31	4500	7	72	20	14.5	105
実施例 14	L:550 質量部 H:1060 質量部	-							13.9	114
実施例 15	L:150 質量部 H:150 質量部	ワックス(5) 5 質量部							12.4	105
比較例 1	比較用(1)100 質量部	ワックス(6) 5 質量部	1	52	16000	33	48	10	2.5	131
比較例 2	比較用(2)105 質量部	-							2.3	136
比較例 3	比較用(3)100 質量部	ワックス(7) 5 質量部	44	1 質量%以下	1800	0	45	50	32.4	91
比較例 4	比較用(1)100 質量部	ワックス(6) 5 質量部							3.7	133
比較例 5	比較用(3)100 質量部	ワックス(7) 5 質量部							32.5	92

実施例 1 と同じ

実施例 1 と同じ

実施例 11 と同じ

実施例 13 と同じ

実施例 1 と同じ

比較例 1 と同じ

比較例 1 と同じ

比較例 3 と同じ

比較例 3 と同じ

65

66

	GP-215 による現像性評価			NP-6086 による現像性評価			定着テスト結果		フロッピング評価
	初期濃度	耐久後の濃度	け-付着状態	初期濃度	耐久後の濃度	け-付着状態	低温定着性	耐高温け-付着性	
実施例 1	1.33	1.33	3	1.33	1.33	4	3	4	4
実施例 2	1.35	1.35	4	1.34	1.36	4	4	4	5
実施例 3	1.35	1.37	4	1.34	1.37	4	4	4	5
実施例 4	1.36	1.34	3	1.35	1.36	4	4	4	4
実施例 5	1.36	1.36	4	1.36	1.36	4	4	4	5
実施例 6	1.36	1.39	4	1.38	1.36	4	5	4	4
実施例 7	1.34	1.33	3	1.35	1.33	3	5	3	3
実施例 8	1.38	1.39	4	1.39	1.40	5	4	5	5
実施例 9	1.36	1.39	4	1.36	1.40	4	5	3	4
実施例 10	1.38	1.41	5	1.39	1.42	5	4	5	5
実施例 11	1.36	1.32	4	1.34	1.34	4	5	3	3
実施例 12	1.38	1.34	4	1.35	1.38	4	4	5	4
実施例 13	1.32	1.33	3	1.34	1.32	4	4	4	4
実施例 14	1.34	1.36	4	1.35	1.33	4	4	5	4
実施例 15	1.33	1.34	3	1.33	1.35	4	3	4	4
比較例 1	0.67	0.56	2	0.58	0.59	2	1	2	2
比較例 2	0.71	0.58	2	0.61	0.63	2	1	2	2
比較例 3	0.77	0.36	1	0.82	0.44	1	2	1	1
比較例 4	0.89	0.96	2	0.93	0.88	2	2	2	2
比較例 5	0.93	0.92	1	0.83	0.90	1	2	1	1

【0291】

40

〔製造例 16〕

- ・テレフタル酸 28モル%
- ・イソフタル酸 21.5モル%
- ・フマル酸 2.5モル%
- ・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体 48モル%

(R: エチレン基、 $x+y=2$ 、2)

上記カルボン酸及びアルコールにエステル化触媒を添加して縮重合して、THF不溶分を実質的に含有しない、酸価が7mg KOH/g、ガラス転移温度(T_g)が61℃、9500のピーク分子量を有するハイブリッド樹

脂成分のポリエステルユニットを構成する不飽和ポリエステル樹脂(U-1)を得た。

【0292】次に、キシレン200質量部を、還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を

備えた反応容器に投入した後に、上記不飽和ポリエステル(U-1) 100質量部を添加して窒素を導入しながら反応容器の内温を115~120℃まで加熱した。次に、ビニル系重合体ユニットを形成するスチレン84質量部、アクリル酸ブチル16質量部及び重合開始剤としてジ-*t*-ブチルパーオキサイドを1質量部からなるモノマー混合物を添加して8時間ラジカル重合反応を行った。キシレンを留去して得られたハイブリッド樹脂組成物の分子量及び酸価を測定したところ、分子量5500にメインピークを有し、ガラス転移温度(T_g)は67.3℃、酸価は5.4mg KOH/gであり、約21質量%のTHF不溶分を有していた。これを本発明のハイブリッド樹脂組成物(Y-1)とする。

【0293】[製造例17] 製造例16において、ビニル系重合体ユニットとしてスチレン77質量部、アクリル酸ブチル24質量部、メタクリル酸3質量部からなるモノマー混合物を用いた以外は同様にして、分子量7500にメインピークを有し、ガラス転移温度(T_g)は64.7℃、酸価は12.9mg KOH/gであり、約21質量%のTHF不溶分を有するハイブリッド樹脂組成物(Y-2)を得た。

【0294】[製造例18] 製造例16において、ビニル系重合体ユニットとしてスチレン74質量部、アクリル酸ブチル24質量部、アクリル酸3質量部からなるモノマー混合物を用いた以外は同様にして、分子量1万3000にメインピークを有し、ガラス転移温度(T_g)*

[製造例23]

・テフタル酸	42モル%
・イソフタル酸	3モル%
・フマル酸	1.5モル%
・式(3)で表されるビスフェノールA誘導体	
(R:エチレン基、x+y=2.2)	53.5モル%

上記カルボン酸及びアルコールにエステル化触媒を添加して縮重合して、THF不溶分を実質的に含有しない、酸価が6mg KOH/g、ガラス転移温度(T_g)が61℃、分子量6500にピークを有するハイブリッド樹脂組成物のポリエステルユニットを構成する不飽和ポリエステル樹脂(U-2)を得た。

【0300】上記ポリエステル樹脂100質量部を、スチレン73質量部、アクリル酸ブチル27質量部、ジビニルベンゼン0.3質量部及び重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.5質量部からなるモノマー混合物に溶解し、ポリビニールアルコール2質量部と脱気したイオン交換水200質量部を入れた還流管、攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に投入して懸濁する。窒素を通気しながら77℃まで加熱し、その温度で20時間保持し、更に95℃まで加熱してその温度で2時間保持して重合反応を終了した。反応終了後の懸濁液を濾別して水洗、乾燥することにより、T_g=56.5℃、酸価が約11mg KOH/gであり、THF不溶

*は64.7℃、酸価は14.2mg KOH/gであり、約35質量%のTHF不溶分を有するハイブリッド樹脂組成物(Y-3)を得た。

【0295】[製造例19] 製造例16において、ビニル系重合体の重合反応終了後に表3に示すワックス

(2)を5質量部キシレン添加した以外は、製造例16と同様にして、ワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(Y-4)を得た。

【0296】[製造例20] 製造例16において、ビニル系重合体の重合反応終了後に表3に示すワックス

(3)を5質量部キシレンに添加した以外は、製造例16と同様にして、ワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(Y-5)を得た。

【0297】[製造例21] 製造例16において、ビニル系重合体の重合反応終了後に表3に示すワックス

(5)を5質量部キシレンに添加した以外は、製造例16と同様にして、ワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(Y-6)を得た。

【0298】[製造例22] 製造例16において、ビニル系重合体の重合反応終了後に表3に示すワックス

(3)を2.5質量部及びワックス(5)を2.5質量部キシレンに添加した以外は、製造例16と同様にして、ワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(Y-7)を得た。

【0299】

分を約36質量%含有するハイブリッド樹脂組成物(Y-8)を得た。

【0301】[製造例24] 製造例23において、不飽和ポリエステル樹脂(U-2) 100質量部とともにワックス(2) 5質量部を添加した以外は製造例23と同様にしてワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(Y-9)を得た。

【0302】[製造例25] 製造例23において、不飽和ポリエステル樹脂(U-2) 100質量部とともにワックス(3) 5質量部を添加した以外は製造例23と同様にしてワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(Y-10)を得た。

【0303】[製造例26] 製造例23において、不飽和ポリエステル樹脂(U-2) 100質量部とともにワックス(5) 5質量部を添加した以外は製造例23と同様にしてワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(Y-11)を得た。

【0304】[製造例27] 製造例23において、不飽

和ポリエステル樹脂（U-2）100質量部とともにワックス（3）2.5質量部及びワックス（5）2.5質量部を添加した以外は製造例23と同様にしてワックス*

[比較製造例4]

- ・テレフタル酸
- ・イソフタル酸
- ・1,4-シクロヘキサジオール

上記カルボン酸及びアルコールからなるポリエステル樹脂を用い、スチレン84質量部、アクリル酸ブチル16質量部及び重合開始剤としてジ-*t*-ブチルパーオキサイドを10質量部からなるモノマー混合物を用いた以外は製造例16と同様にして、分子量1700にメインピーク※

[比較製造例5]

- ・テレフタル酸
- ・イソフタル酸
- ・フマル酸
- ・1,4-シクロヘキサジオール

上記カルボン酸及びアルコールからなるポリエステル樹脂を用い、スチレン65質量部、アクリル酸ブチル34.5質量部、ジビニルベンゼン0.5質量部及び重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.2質量部からなるモノマー混合物を用いた以外は製造例16と同様★

<実施例16>

- ・ハイブリッド樹脂（Y-1）100質量部
- ・磁性体90質量部
(平均粒径0.22 μ m、保磁力9.6kA/m、飽和磁化83Am²/kg、
残留磁化15Am²/kg)
- ・ワックス（3）5質量部
- ・ベンジル酸のアルミニウム化合物3質量部
(置換基を有していないベンジル酸2モルとアルミニウム原子1モルからなる化合物)

上記原料混合物を130℃に加熱された二軸混練押出機によって熔融混練を行った。混練物は放冷後、カッターミルで粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級機で分級し、重量平均粒径7.4 μ mの磁性トナーを得た。

【0308】この磁性トナー100質量部に、疎水性乾式シリカ（BET比表面積200m²/g）1.0質量部をヘンシェルミキサーで外添混合して磁性トナー（16）とした。

【0309】このトナー（16）のTHF不溶分を測定したところ、結着樹脂100質量部に対して13質量%含有していた。THF可溶分の分子量を測定したところ、ピーク分子量5200、分子量10万以上乃至1000万未満の成分を9質量%含有し、分子量5000以上乃至10万未満の成分を64質量%含有し、かつ分子量1000以上乃至5000未満の成分を25質量%含有していた。また、トナーの酸価を測定したところ、4mg KOH/gであった。また、トナーから磁性体を塩酸で溶解、除去した試料の¹³C-NMRスペクトルを測

*を含有するハイブリッド樹脂組成物（Y-12）を得た。

【0305】

- 24モル%
- 22モル%
- 54モル%

※ークを有し、酸価は45mg KOH/gであり、約0.5質量%のTHF不溶分を有する比較用ハイブリッド樹脂（R-1）を得た。

【0306】

- 24モル%
- 22モル%
- 2モル%
- 52モル%

★にして、分子量1万8000にメインピークを有し、酸価は約0.5mg KOH/gであり、55質量%のTHF不溶分を有する比較用ハイブリッド樹脂（R-2）を得た。

【0307】

定したところ、約168ppmに新たなシグナルが検出され、ハイブリッド樹脂成分が存在していることを確認した。

【0310】このトナーを用いて、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表7に示す。

【0311】<実施例17～27>実施例16において、表6に示すハイブリッド樹脂及びワックスを用いた以外は同様にして本発明の磁性トナー（17）～（27）を製造し、評価した。

【0312】なお、すべてのハイブリッド樹脂は¹³C-NMRの測定により、ハイブリッド樹脂成分を含有していることが確認された。

【0313】<実施例28>実施例16において、ベンジル酸のアルミニウム化合物を、それぞれの芳香環の*p*-位に*t*-ブチル基を有するベンジル酸2モルとアルミニウム原子1モルからなる化合物に変更する以外は同様にして本発明の磁性トナー（28）を製造し、評価した。

【0314】

<比較例 6>

- ・比較用ハイブリッド樹脂 (R-1) 100質量部
- ・磁性体 90質量部
(平均粒径 $0.22\ \mu\text{m}$ 、保磁力 $9.6\ \text{kA/m}$ 、飽和磁化 $83\ \text{Am}^2/\text{kg}$ 、
残留磁化 $15\ \text{Am}^2/\text{kg}$)
- ・ワックス (8) 5質量部
- ・ベンジル酸のホウ素化合物 3質量部
(置換基を有していないベンジル酸 2モルとホウ素原子 1モルからなる化合物)

上記比較用ハイブリッド樹脂、ワックス等を用いた以外は同様にして比較用磁性トナー (6) を製造した。評価結果を表 7 に示す。

【0315】<比較例 7>比較例 6 において、ワックス (8) に替えて、ワックス (9) 5 質量部を使用した以外は同様にして比較用磁性トナー (7) を製造した。評価結果を表 7 に示す。

【0316】<比較例 8>比較例 6 において、結着樹脂として比較用ハイブリッド樹脂 (R-2) 100 質量部を使用する様に変更した以外は同様にして比較用磁性トナー (8) を製造した。評価結果を表 7 に示す。

【0317】<比較例 9>比較例 8 において、ワックス (8) に替えて、ワックス (9) 5 質量部を使用した以外は同様にして比較用磁性トナー (9) を製造した。評

価結果を表 7 に示す。

【0318】<比較例 10>比較例 6 において、ベンジル酸のホウ素化合物をベンジル酸のアルミニウム化合物 (置換基を有していないベンジル酸 2モルとアルミニウム原子 1モルからなる化合物) に変更する以外は同様にして比較用磁性トナー (10) を製造し、評価した。

【0319】<比較例 11>比較例 8 において、ベンジル酸のホウ素化合物をベンジル酸のアルミニウム化合物 (置換基を有していないベンジル酸 2モルとアルミニウム原子 1モルからなる化合物) に変更する以外は同様にして比較用磁性トナー (11) を製造し、評価した。

【0320】

【表 6】

	ハード樹脂	ト-製造時に 添加したワックス	ト-結着樹脂の 酸価 (mgKOH/g)	ト-の結着樹脂の THF 不溶分 (質量%)	ト-の 分子量	分子量 10 万以上 1000 未満の成分 (質量%)	分子量 5000 以上 10 万未満の成分 (質量%)	分子量 10000 以上 5000 未満の成分 (質量%)	誘電正接 ($\times 10^{-4}$)	ト-の 接触角 (度)
実施例 16	Y-1:100 質量部	ワックス(3)5 質量部	4	13	6200	9	64	26	10.2	107
実施例 17	Y-2:100 質量部	ワックス(3)5 質量部	12	22	7200	23.5	51	19	8.4	109
実施例 18	Y-3:100 質量部	ワックス(3)5 質量部	13	36	12800	36	45	12	6.6	109
実施例 19	Y-4:106 質量部	-	実施例 16 と同じ							
実施例 20	Y-5:106 質量部	-								
実施例 21	Y-6:106 質量部	-								
実施例 22	Y-7:106 質量部	-								
実施例 23	Y-8:100 質量部	ワックス(3)5 質量部	10	32	6500	6	57	23	9.9	112
実施例 24	Y-9:105 質量部	-	実施例 23 と同じ							
実施例 25	Y-10:105 質量部	-								
実施例 26	Y-11:105 質量部	-								
実施例 27	Y-12:106 質量部	-								
実施例 28	Y-1:100 質量部	ワックス(3)5 質量部	実施例 16 と同じ							
比較例 6	R-1:100 質量部	ワックス(8)5 質量部	43	0	1800	1	36	62	33.3	90
比較例 7	R-1:100 質量部	ワックス(9)5 質量部	比較例 6 と同じ							
比較例 8	R-2:100 質量部	ワックス(8)5 質量部	0.5	49	17500	42	38	7	2.6	133
比較例 9	R-2:100 質量部	ワックス(9)5 質量部	比較例 8 と同じ							
比較例 10	R-1:100 質量部	ワックス(8)5 質量部	比較例 6 と同じ							
比較例 11	R-2:100 質量部	ワックス(9)5 質量部	比較例 8 と同じ							

75

76

	GP-215 による現像性評価			NP-6085 による現像性評価			定着テスト結果		アッティング*評価
	初期濃度	耐久後の濃度	け-付着状態	初期濃度	耐久後の濃度	け-付着状態	低温定着性	耐高温むらつき性	
実施例 16	1.35	1.36	4	1.36	1.35	4	4	4	4
実施例 17	1.36	1.38	4	1.38	1.39	4	4	5	5
実施例 18	1.38	1.38	4	1.41	1.40	4	4	5	5
実施例 19	1.39	1.40	4	1.37	1.40	4	4	5	4
実施例 20	1.38	1.38	5	1.36	1.41	4	4	4	4
実施例 21	1.38	1.39	5	1.37	1.38	4	4	5	5
実施例 22	1.35	1.37	4	1.37	1.38	3	5	4	4
実施例 23	1.37	1.39	4	1.38	1.40	5	4	5	4
実施例 24	1.38	1.39	5	1.42	1.40	4	5	5	5
実施例 25	1.38	1.41	5	1.39	1.40	5	5	5	5
実施例 26	1.38	1.40	5	1.41	1.42	4	4	5	5
実施例 27	1.39	1.42	5	1.38	1.38	4	5	5	4
実施例 28	1.36	1.38	4	1.36	1.36	4	4	4	4
比較例 6	0.61	0.46	1	0.68	0.38	1	1	1	1
比較例 7	0.63	0.58	2	0.61	0.56	2	2	2	2
比較例 8	0.77	0.36	1	0.72	0.64	2	1	2	2
比較例 9	0.78	0.85	2	0.74	0.70	2	2	2	2
比較例 10	0.89	0.88	2	0.76	0.74	2	1	2	2
比較例 11	0.92	0.90	3	0.89	0.87	3	2	3	3

【0322】{低分子量ビニル系重合体の製造}

〔製造例 28〕還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、モノマー滴下装置及び減圧装置を備えた反応容器に、キシレン 200 質量部を投入して還流温度まで加熱する。キシレンが還流したならば、スチレン 73 質量部、アクリル酸ブチル 25 質量部、マレイン酸モノブチル 2 質量部及び重合開始剤であるジ-*t*-ブチルパーオキサイド 3 質量部を 2 時間かけて滴下し、更に 8 時間還流を続けた。減圧してキシレンを留去することにより低分子量ビニル系重合体 (L-6) を得た。

【0323】なお、L-6 はピーク分子量 (M_p) = 9 50

500、重量平均分子量 (M_w) = 11000、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) = 2.4 であり、酸価 (A_v) = 7.2 mg KOH/g であり、ガラス転移温度 (T_g) = 60.2℃であった。

【0324】〔製造例 29〕製造例 28 において、スチレン 70 質量部、アクリル酸ブチル 21 質量部、マレイン酸モノブチル 4 質量部及び重合開始剤であるジ-*t*-ブチルパーオキサイド 4 質量部とした以外は同様にして、 M_p = 7200、 M_w = 7700、 M_w/M_n = 2.6、 A_v = 14.5 mg KOH/g、 T_g = 58.3℃である低分子量ビニル系重合体 (L-7) を得た。

【0325】〔製造例30〕製造例28において、スチレン76質量部、アクリル酸ブチル23質量部、マレイン酸モノブチル1質量部及び重合開始剤であるジ-*t*-ブチルパーオキシド2質量部とした以外は同様にして、 $M_p=18000$ 、 $M_w=19500$ 、 $M_w/M_n=2.5$ 、 $A_v=3.3$ mg KOH/g、 $T_g=61.6^\circ\text{C}$ である低分子量ビニル系重合体 (L-8) を得た。

【0326】〔製造例31〕製造例28において、スチレン67質量部、アクリル酸ブチル25質量部、マレイン酸モノブチル7質量部及び重合開始剤であるジ-*t*-ブチルパーオキシド5質量部とした以外は同様にして、 $M_p=7500$ 、 $M_w=8100$ 、 $M_w/M_n=2.5$ 、 $A_v=30.8$ mg KOH/g、 $T_g=57.4^\circ\text{C}$ である低分子量ビニル系重合体 (L-9) を得た。

【0327】〔製造例32〕還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、モノマー滴下装置及び減圧装置を備えた反応容器にキシレン200質量部を投入して107℃まで加熱して、第1段階の重合反応としてスチレン34質量部、アクリル酸ブチル13質量部、マレイン酸モノブチル3質量部及び重合開始剤として1,1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)-2-メチルシクロヘキサン2.5質量部を1時間かけて滴下してその温度を3時間保持した。次に第2段階の重合反応として112℃まで加熱してスチレン37質量部、アクリル酸ブチル13質量部及びキシレン30質量部からなるモノマー組成物を1時間かけて滴下し、更にその温度で5時間保持して重合反応を終了した。キシレンを減圧留去することにより $M_p=16700$ 、 $M_w=18800$ 、 $M_w/M_n=2.1$ 、 $A_v=4.1$ mg KOH/g、 $T_g=60.2^\circ\text{C}$ である低分子量ビニル系重合体 (L-10) を得た。

【0328】〔製造例33〕製造例5において、重合開始剤を2質量部とした以外は同様にして、 $M_p=21000$ 、 $M_w=22800$ 、 $M_w/M_n=2.3$ 、 $A_v=2.9$ mg KOH/g、 $T_g=61.1^\circ\text{C}$ である低分子量ビニル系重合体 (L-11) を得た。

【0329】〔高分子量ビニル系重合体の製造〕

〔製造例34〕還流管、攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器にポリビニルアルコール2質量部と脱気したイオン交換水200質量部を投入して窒素を通気しながら77℃まで加熱し、スチレン70質量部、アクリル酸2-エチルヘキシル28質量部、マレイン酸モノブチル2質量部及び重合開始剤として2,2'-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.7質量部を添加して懸濁した。その温度で20時間保持し、次にベンゾイルパーオキシド0.5質量部を添加して更に4時間保持して、95℃まで加熱して2時間保持して重合反応を終了した。

【0330】反応終了後の懸濁液を濾別し、水洗、乾燥することにより $M_p=883000$ 、 $M_w=126$ 万、 $M_w/M_n=3.2$ 、 $T_g=56.7^\circ\text{C}$ 、 $A_v=5.3$

mg KOH/gである高分子量ビニル系重合体 (H-11) を得た。

【0331】〔製造例35〕製造例34において、重合開始剤である2,2'-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.4質量部添加した以外は同様にして、 $M_p=114$ 万、 $M_w=138$ 万、 $M_w/M_n=3.4$ 、 $T_g=57.3^\circ\text{C}$ 、 $A_v=4.7$ mg KOH/gである高分子量ビニル系重合体 (H-12) を得た。

【0332】〔製造例36〕製造例34において、重合開始剤をベンゾイルパーオキシド2質量部とした以外は同様にして、 $M_p=338000$ 、 $M_w=364000$ 、 $M_w/M_n=2.7$ 、 $T_g=56.3^\circ\text{C}$ 、 $A_v=6.2$ mg KOH/gである高分子量ビニル系重合体 (H-13) を得た。

【0333】〔結着樹脂の製造〕

〔製造例37〕還流管、攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器にキシレン200質量部を投入し、攪拌しながら低分子量重合体 (L-6) 70質量部、高分子量重合体 (H-11) 30質量部及び表8に示すワックス(12) 5質量部を添加して還流温度まで加熱した。2時間攪拌を継続してからキシレンを減圧留去することによりワックス(12)を5質量部含有するビニル系重合体(1)を得た。ビニル系重合体(1)は分子量11000にメインピークを有し、分子量87万6000にサブピークを有し、酸価は5.1 mg KOH/gであった。

【0334】〔製造例38〕製造例37において、ワックスを添加しなかった以外は同様にして、ビニル系重合体(2)を得た。

【0335】〔製造例39~43〕製造例37において、ワックス(12)の代わりに表9に示すワックスを添加した以外は同様にして、ビニル系重合体(3)~(7)を得た。

【0336】〔製造例44~49〕製造例37において、表9に示す低分子量重合体及び高分子量重合体を使用した以外は同様にして、ビニル系重合体(8)~(13)を得た。

【0337】〔製造例48〕製造例37において、ワックス(12)の添加量を10質量部とした以外は同様にして、ビニル系重合体(14)を得た。

【0338】〔製造例50〕製造例37において、ワックス(12)の添加量を3質量部とした以外は同様にして、ビニル系重合体(15)を得た。

【0339】〔比較製造例6〕スチレン58質量部、アクリル酸ブチル20質量部、マレイン酸モノブチル22質量部及び*t*-ブチルパーオキシド8質量部からなるモノマー混合物を使用した以外は製造例28と同様にして、 $M_p=4500$ 、 $M_w=4700$ 、 $M_w/M_n=2.8$ 、 $T_g=57.7^\circ\text{C}$ 、酸価は48.6 mg KOH

10

20

30

40

50

／gである比較用低分子量ビニル系重合体（RL-1）を得た。

【0340】〔比較製造例7〕スチレン78質量部、アクリル酸ブチル22質量部及び α -ブチルパーオキシド10質量部からなるモノマー混合物を使用した以外は製造例28と同様にして、 $M_p=4100$ 、 $M_w=4200$ 、 $M_w/M_n=2.7$ 、 $T_g=58.3^\circ\text{C}$ 、酸価は 0.2mg KOH/g である比較用低分子量ビニル系重合体（RL-2）を得た。

【0341】〔比較製造例8〕スチレン80質量部、アクリル酸ブチル20質量部及び α -ブチルパーオキシド1.2質量部からなるモノマー混合物を使用した以外は製造例28と同様にして、 $M_p=31500$ 、 $M_w=34000$ 、 $M_w/M_n=3.4$ 、 $T_g=61.1^\circ\text{C}$ 、酸価は 0.3mg KOH/g である比較用低分子量ビニル系重合体（RL-3）を得た。

【0342】〔比較製造例9〕スチレン52質量部、アクリル酸ブチル26質量部、マレイン酸モノブチル22質量部及びベンゾイルパーオキシド4質量部からなるモノマー混合物を使用した以外は製造例28と同様にして、 $M_p=3400$ 、 $M_w=3600$ 、 $M_w/M_n=3.9$ 、 $T_g=58.1^\circ\text{C}$ 、酸価は 44.3mg KOH/g である比較用低分子量ビニル系重合体（RL-4）を得た。

【0343】〔比較製造例10〕スチレン82質量部、アクリル酸ブチル18質量部及び α -ブチルパーオキシド3質量部からなるモノマー混合物を使用した以外は*

<実施例29>

- ・ビニル系重合体（1）105質量部
- ・磁性体90質量部
 （平均粒径 $0.22\mu\text{m}$ 、保磁力 9.6kA/m 、飽和磁化 $83\text{Am}^2/\text{kg}$ 、
 残留磁化 $15\text{Am}^2/\text{kg}$ ）
- ・ベンジル酸のアルミニウム化合物3質量部
 （置換基を有していないベンジル酸2モルとアルミニウム原子1モルからなる化合物）

上記原料混合物を 130°C に加熱された2軸混練押出機によって熔融混練を行った。混練物は放冷後、カッターミルで粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級機で分級し、重量平均粒径 $7.6\mu\text{m}$ の磁性トナーを得た。

【0348】この磁性トナー100質量部に、疎水性乾式シリカ（BET比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ ）1.0質量部をヘンシェルミキサーで外添混合して磁性トナー（27）とした。

【0349】この磁性トナー（29）のTHF不溶分を測定したところ、結着樹脂100質量部に対して5質量%含有しており、THF可溶分は分子量11000にピークを有し、分子量876000にサブピークを有し、ショルダは有していなかった。トナーの酸価は 6mg KOH/g であり、周波数 100kHz で測定したトナ

* 製造例34と同様にして、 $M_p=191000$ 、 $M_w=193000$ 、 $M_w/M_n=4.1$ 、 $T_g=62.0^\circ\text{C}$ 、酸価は 0.4mg KOH/g である比較用高分子量ビニル系重合体（RH-1）を得た。

【0344】〔比較製造例11〕スチレン52質量部、アクリル酸ブチル28質量部、マレイン酸モノブチル20質量部及びベンゾイルパーオキシド1.8質量部からなるモノマー混合物を使用した以外は製造例34と同様にして、 $M_p=178000$ 、 $M_w=182000$ 、 $M_w/M_n=3.7$ 、 $T_g=60.5^\circ\text{C}$ 、酸価は 42.1mg KOH/g である比較用高分子量ビニル系重合体（RH-2）を得た。

【0345】〔比較用結着樹脂の製造〕

〔比較製造例12〕製造例37において、比較用低分子量ビニル系重合体（RL-1）70質量部、比較用高分子量ビニル系重合体（RH-1）70質量部及びワックス（15）を5質量部添加した以外は同様にして、比較用ビニル系重合体（1）を得た。比較用ビニル系重合体（1）は分子量4200にメインピークを有し、分子量86000にサブピークを有し、酸価は 44.3mg KOH/g であった。

【0346】〔比較製造例13～16〕製造例37において、表9に示す低分子量ビニル系重合体及び高分子量ビニル系重合体を使用した以外は同様にして、比較用ビニル系重合体（2）～（5）を得た。

【0347】

一の誘電正接は 3.2×10^{-3} であり、市販の精製水を用いて測定した接触角は 125° であった。

【0350】このトナーを用いて実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表10に示す。但し、NP-6085を使用した定着試験は、ローラーの総加圧力を 294N （ 30kgf ）に変更して行った。

【0351】<実施例30～43>実施例29において、表9に示す結着樹脂及びワックスを用いた以外は同様にして本発明の磁性トナー（30）～（43）を製造し、評価した。

【0352】<実施例44>実施例29において、ベンジル酸のアルミニウム化合物を、それぞれの芳香環のp一位に α -ブチル基を有するベンジル酸2モルとアルミニウム原子1モルからなる化合物に変更する以外は同様にして本発明の磁性トナー（44）を製造し、評価し

た。

* * 【0353】

<比較例 12>

- ・比較用ビニル系重合体 (1) 100質量部
- ・磁性体 90質量部
(平均粒径 $0.22\ \mu\text{m}$ 、保磁力 $9.6\ \text{kA/m}$ 、飽和磁化 $83\ \text{Am}^2/\text{kg}$ 、
残留磁化 $15\ \text{Am}^2/\text{kg}$)
- ・ワックス (15) 5質量部
- ・ベンジル酸のホウ素化合物 2質量部
(置換基を有していないベンジル酸 2モルとホウ素原子 1モルからなる化合物)

上記結着樹脂及びワックスを用いた以外は実施例 29 と 10※【0356】<比較例 18>比較例 14において、ベン
同様にして比較用磁性トナー (12) を製造した。評価
結果を表 10 に示す。

【0354】<比較例 13~16>比較例 12におい
て、表 9 に示す結着樹脂及びワックスを用いた以外は同
様にして比較用磁性トナー (13) ~ (16) を製造
し、評価した。

【0355】<比較例 17>比較例 12において、ベン
ジル酸のホウ素化合物をベンジル酸のアルミニウム化合
物 (置換基を有していないベンジル酸 2モルとアルミニ
ウム原子 1モルからなる化合物) に変更する以外は同様 20
にして比較用磁性トナー (17) を製造し、評価した。※

【0356】<比較例 18>比較例 14において、ベン
ジル酸のホウ素化合物をベンジル酸のアルミニウム化合
物 (置換基を有していないベンジル酸 2モルとアルミニ
ウム原子 1モルからなる化合物) に変更する以外は同様
にして比較用磁性トナー (18) を製造し、評価した。

【0357】<比較例 19>比較例 15において、ベン
ジル酸のホウ素化合物をベンジル酸のアルミニウム化合
物 (置換基を有していないベンジル酸 2モルとアルミニ
ウム原子 1モルからなる化合物) に変更する以外は同様
にして比較用磁性トナー (19) を製造し、評価した。

【0358】

【表 8】

	ワックス種	ピーク 分子量	Mw/Mn	吸熱メインピーク 温度
ワックス(10)	炭化水素系ワックス	630	1.4	79°C
ワックス(11)	式(2)で表せる 水酸基を有するワックス (a の平均値が 40)	1150	2.3	109°C
ワックス(12)	炭化水素系ワックス	1100	1.7	110°C
ワックス(13)	マレイン酸変性ポリプロピレン	2400	6.6	124°C
ワックス(14)	ポリプロピレン	8900	9.5	145°C
ワックス(10)とワックス(12) の等量混合物	—	780	2.1	102°C
ワックス(12)とワックス(14) の等量混合物	—	2250	6.9	137°C
ワックス(15)	ポリプロピレン	6300	25	154°C
ワックス(16)	炭化水素系ワックス	300	12	65°C

【0359】

【表 9】

40 【表 10】

	GP-215による現像性評価			NP-6085による現像性評価			定着テスト結果		7"レビュー評価
	初期濃度	耐久後の濃度	け-付着状態	初期濃度	耐久後の濃度	け-付着状態	低温定着性	耐高温7"レビュー性	
実施例 29	1.37	1.38	5	1.39	1.40	4	4	4	5
実施例 30	1.36	1.33	3	1.36	1.35	3	3	4	4
実施例 31	1.38	1.37	3	1.39	1.35	3	4	3	4
実施例 32	1.35	1.37	4	1.33	1.36	4	3	4	4
実施例 33	1.36	1.37	4	1.37	1.37	5	3	5	5
実施例 34	1.37	1.37	3	1.35	1.35	4	5	3	5
実施例 35	1.38	1.39	5	1.40	1.40	5	4	5	5
実施例 36	1.36	1.39	3	1.37	1.40	4	5	4	4
実施例 37	1.34	1.36	3	1.41	1.35	3	5	3	4
実施例 38	1.37	1.38	4	1.40	1.39	4	3	5	5
実施例 39	1.33	1.36	3	1.34	1.36	3	3	5	5
実施例 40	1.38	1.38	5	1.39	1.38	5	3	5	5
実施例 41	1.41	1.39	5	1.38	1.40	5	3	5	5
実施例 42	1.41	1.36	5	1.40	1.37	5	4	4	4
実施例 43	1.37	1.36	3	1.37	1.38	3	3	3	5
実施例 44	1.39	1.38	5	1.39	1.39	5	4	4	5
比較例 12	1.01	1.03	2	0.88	0.85	2	1	2	2
比較例 13	0.78	0.63	1	0.87	0.55	1	1	1	2
比較例 14	0.86	0.87	2	0.73	0.62	2	2	1	2
比較例 15	0.94	0.89	2	0.73	0.62	2	2	2	2
比較例 16	0.88	0.76	1	0.77	0.83	2	2	1	2
比較例 17	1.20	1.22	2	1.23	1.09	2	1	2	3
比較例 18	0.94	0.99	2	1.05	1.05	2	2	2	2
比較例 19	1.18	1.20	2	1.08	0.93	2	3	2	3

【0361】

40

<実施例45>

- ・結着樹脂 100質量部
(スチレン-アクリル酸ブチル-ジビニルベンゼン共重合体、 $T_g = 60^\circ\text{C}$ 、ピーク分子量=1.8万、 $M_w/M_n = 1.0$)
- ・磁性体 90質量部
(球状マグネタイト、平均粒径=0.25 μm 、保磁力=10kA/m、飽和磁化=80Am²/kg、残留磁化=15Am²/kg)
- ・ワックス成分 4質量部
(長鎖アルコールワックス、 $m.p. = 70^\circ\text{C}$ 、 T_{onset} (吸熱ピークの始点のオンセット温度)=55 $^\circ\text{C}$)

・ベンジル酸のアルミニウム化合物

(置換基を有していないベンジル酸 2 mol とアルミニウム原子 1 mol からなる化合物)

上記原材料の混合物を二軸エクストルuderで熔融混練し、得られた混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、更に粗粉碎物をジェットミルで微粉碎した。得られた微粉碎物を分級してトナーを得た。

【0362】該トナー 100 質量部と疎水性オイル処理シリカ微粉体（一次粒子の平均粒径 = 15 nm） 2.0 質量部をヘンシェルミキサー（三井金属社製）で乾式混合して、磁性トナー（45）とした。該トナー（45）の重量平均粒径（ D_4 ）は 6.1 μm で、個数分布における変動係数（A）は 22% であった。得られたトナーの物性を表 11 に示す。

【0363】上記で得られた磁性トナー（45）を用いて、常温常湿（N/N；25℃/60%RH）、高温高湿（H/H；30℃/80%RH）、及び低温低湿（L/L；15℃/10%RH）の各環境下における摩擦帯電量と帯電速度を評価した。

【0364】更に、市販のレーザービームプリンター LBP-930（キヤノン社製）のプロセカートリッジ等を改造し、高温高湿環境下、5000 枚分のプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を評価した。

【0365】評価結果を下記の表 12 に示す。

【0366】＜実施例 46＞ベンジル酸のアルミニウム化合物としてベンジル酸 3 mol とアルミニウム原子 1 mol からなる化合物 4 質量部に変更する以外は、実施例 45 と同様にして磁性トナー（46）を調製し、評価を行った。

【0367】磁性トナー（46）の物性を表 11 に、評価結果を表 12 に示す。

【0368】＜比較例 20＞ベンジル酸のアルミニウム化合物の代わりにベンジル酸のホウ素化合物（置換基を有していないベンジル酸 2 mol とホウ素原子 1 mol からなる化合物） 3 質量部を用いる以外は、実施例 45 と同様にして比較用磁性トナー（20）を調製し、評価を行った。

【0369】比較用磁性トナー（20）の物性を表 11 に、評価結果を表 12 に示す。

【0370】

【表 11】

40

【0371】

【表 12】

3 質量部

接触角 (度)	108	112	103
帯電正接 ($\times 10^{-9}$)	5.5	6.0	3.0
THF 不溶分量 (質量%)	6	7	6
β-の 線値	2	3	2
ジョーグ 分子量	150 万	140 万	170 万
γ-β- 分子量	20 万	20 万	20 万
β- 分子量	1.8 万	1.8 万	1.8 万
個数分布における 変動係数	22	19	21
重量平均粒径 (μm)	6.1	6.9	6.2
	磁性トナー(45)	磁性トナー(46)	比較用磁性トナー(20)

*【0372】

	トナーNo.	帯電特性評価				プリント時画像評価			
		摩擦帯電量		帯電速度		画像濃度	画像飛び散り	画像かぶり	ドット再現性
		N/N	L/L	H/H	N/N	L/L	H/H		
実施例 45	磁性トナー(45)	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 46	磁性トナー(46)	A	A	B	A	B	A	B	B
比較例 20	比較用磁性トナー(20)	B	B	D	C	C	C	D	D

10

20

30

*

<実施例47>

- ・結着樹脂 100質量部
(スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸モノブチル共重合体、 $T_g = 65^\circ\text{C}$ 、ピーク分子量=2.4万、 $M_w/M_n = 6$)
- ・カーボンブラック 7質量部
(平均粒径=35nm、吸油量=65ml/100g)
- ・ベンジル酸のアルミニウム化合物 3質量部
(置換基を有していないベンジル酸2molとアルミニウム原子1molからなる化合物)

上記原材料を実施例45と同様にしてトナーを得た。

【0373】該トナー100質量部と疎水性オイル処理酸化チタン微粉体(一次粒子の平均粒径=10nm)

1.5質量部をヘンシェルミキサー(三井金属社製)で乾式混合して、本発明の非磁性トナー(47)とした。

【0374】該非磁性トナー(47)の重量平均粒径

(D_4)は6.9 μm で、個数分布における変動係数(A)は23%であった。

【0375】上記で得られた非磁性トナー(47)を実施例45と同様にしてトナーの摩擦帯電量と帯電速度を評価した。

【0376】更に、上記で得られた非磁性トナー(4

7) 5質量部と、シリコン樹脂1質量%をコートした磁性フェライトキャリア(平均粒径=45 μ m) 95質量部とを混合して二成分系現像剤を調製し、コントラスト電位を-250Vに設定した市販のフルカラーデジタル複写機CLC-800(キヤノン社製)を用い、低温低湿環境下、非磁性トナー(47)を逐次補給しながら単色モードで5000枚分のプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を評価した。

【0377】非磁性トナー(47)の物性を表13に、評価結果を表14に示す。

10

【0378】<比較例21>ベンジル酸のアルミニウム化合物の代わりにベンジル酸のホウ素化合物(置換基を有していないベンジル酸2molとホウ素原子1molからなる化合物)2質量部を用いる以外は、実施例47と同様にして比較用非磁性トナー(21)、及び比較用二成分系現像剤を調製し、評価を行った。

【0379】比較用非磁性トナー(21)の物性を表13に、評価結果を表14に示す。

【0380】

【表13】

20

30

接触角 (度)	誘電正接 ($\times 10^{-9}$)	THP 不溶分量 (質量%)	け-の 値	シヨダ- 分子量	77'- 分子量	77'- 分子量	個数分布における 変動係数	重量平均粒径 (μ m)	
106	4.2	2	6	-	30万	2.3万	23	6.9	非磁性トナー(47)
100	1.5	2	6	510万	30万	2.3万	18	7.1	比較用非磁性トナー(21)

【0381】

40 【表14】

	トナ-No.	音電特性評価						プラント外画像評価			
		摩擦音電量			音電速度			画像濃度	画像飛び散り	画像歪み	ドット再現性
		N/N	L/L	H/H	N/N	L/L	H/H				
	実施例 47	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	比較例 21	B	C	D	C	C	D	B	D	D	D

* 【0382】<実施例48>高速攪拌装置TK式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を具備した2リットル用4つ口フラスコ中に、イオン交換水650質量部と0.1mol／リットル-Na₃PO₄水溶液500質量部を投入し、回転数を12000rpmに調整し、70℃に加熱せしめた。ここに1.0mol／リットル-CaCl₂水溶液70質量部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系分散媒体を調製した。

【0383】一方、分散質として、

10

20

30

*

- ・ スチレン単量体 77質量部
- ・ 2-エチルヘキシルアクリレート単量体 23質量部
- ・ ジビニルベンゼン単量体 0.2質量部
- ・ 着色剤 8質量部
(カーボンブラック、平均粒径=70nm、吸油量=65ml／100g)
- ・ ポリエステル樹脂 5質量部
(プロポキシ化ビスフェノールAとテレフタル酸の縮合重合体、ピーク分子量=8000)
- ・ ワックス成分 10質量部
(高級エステルワックス、mp=65℃、T_{onset} =60℃)
- ・ ベンジル酸のアルミニウム化合物 1質量部
(置換基を有していないベンジル酸2molとアルミニウム原子1molからなる化合物)

からなる混合物をアトライター（三井金属社製）を用い 50 3時間分散させた後、2，2'-アゾビス（2，4-ジ

メチルバレロニトリル) 10質量部を添加し、重合性単量体組成物を調製した。

【0384】次に、前記水系分散媒体中に該重合性単量体組成物を投入し、内温60℃のN₂雰囲気下で、高速攪拌器の回転数を12000rpmに維持しつつ、15分間攪拌し、該重合性単量体組成物を造粒した。その後、攪拌器をパドル攪拌羽根に換え、50rpmで攪拌しながら同温度に5時間保持し、更に85℃に升温して10時間保持して重合を完了した。

【0385】次いで、冷却後に希塩酸を添加して難水溶性分散剤を溶解せしめ、加熱減圧下で乾燥処理を6時間行い、トナーを得た。

【0386】トナーの結着樹脂のGPCによる分子量分布は、ピーク分子量が1.9万で、Mw/Mnが1.5であった。

【0387】このトナー100質量部にベンジル酸のアルミニウム化合物(上記の重合性単量体組成物に用いたものと同一)0.1質量部をハイブリタイザー(奈良機械社製)で固着担持させた後、更に疎水性酸化チタン微粉体1質量部(一次粒径=7nm)と疎水性オイル処理シリカ微粉体(一次粒径=20nm)0.5質量部と共にヘンシェルミキサー(三井金属社製)で乾式混合して、非磁性トナー(48)とした。

【0388】上記で得られた非磁性トナー(48)を実施例45と同様にしてトナーの摩擦帯電量と帯電速度を評価した。

【0389】更に、市販のレーザービームプリンターLB P-2040(キヤノン社製)を用い、常温常湿環境下、単色モードで3000枚分のプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を評価した。

【0390】非磁性トナー(48)の物性を表15及び16に、またトナーの評価結果を表17に示す。

【0391】<実施例49~51>ベンジル酸のアルミニウム化合物の種類と添加量、及び着色剤の種類と添加量を変更する以外は前記の実施例48と同様にして、非磁性トナー(49)~(51)を得、評価を行った。

【0392】それぞれの実施例におけるベンジル酸のアルミニウム化合物の種類と添加量、着色剤の種類と添加量、及びトナーの物性を表15及び16に、またトナーの評価結果を表17に示す。

【0393】<比較例22~25>ベンジル酸のアルミニウム化合物の代わりにベンジル酸のホウ素化合物(置換基を有していないベンジル酸2molとホウ素原子1molからなる化合物)を用いる以外は前記の実施例48~51と同様にして、比較用非磁性トナー(22)~(25)を調製し、評価を行った。

【0394】それぞれの比較例におけるベンジル酸のホウ素化合物の添加量、着色剤の種類と添加量、及びトナーの物性を表15及び16に、またトナーの評価結果を表17に示す。

【0395】

【表15】

	着色剤		ベンジノ酸系化合物		
	種類	添加量 (質量部)	種類	内部添加量 (質量部)	外部添加量 (質量部)
非磁性トナ- (48)	カーボンブラック	8	ベンジノ酸(2mol)と Al 原子(1mol)からなる化合物	1	0.1
非磁性トナ- (49)	C.I.ピグメント 37	5	ベンジノ酸(3mol)と Al 原子(1mol)からなる化合物	3	0.05
非磁性トナ- (50)	C.I.ピグメント 10	5	ベンジノ酸(3mol)と Al 原子(2mol)からなる化合物	5	0
非磁性トナ- (51)	C.I.ピグメント 3	5	ベンジノ酸(2mol)と Al 原子(1mol)からなる化合物	7	0
比較用非磁性トナ- (22)	カーボンブラック	8	ベンジノ酸(2mol)と B 原子(1mol)からなる化合物	1	0.1
比較用非磁性トナ- (23)	C.I.ピグメント 37	5	ベンジノ酸(2mol)と B 原子(1mol)からなる化合物	3	0.05
比較用非磁性トナ- (24)	C.I.ピグメント 10	5	ベンジノ酸(2mol)と B 原子(1mol)からなる化合物	5	0
比較用非磁性トナ- (25)	C.I.ピグメント 3	5	ベンジノ酸(2mol)と B 原子(1mol)からなる化合物	7	0

*ベンジノ酸としては、すべて置換基を有していないものを用いた。

【0397】
【表17】

	重量平均粒径 (μm)	個数分布における 変動係数	ビーク 分子量	ビーク 分子量	ポリマー 分子量	ビーク 酸価	THF 不溶分量 (質量%)	誘電正接 ($\times 10^{-9}$)	接触角 (度)
非磁性トナ-(48)	5.7	14	1.9万	-	130万	3	25	8.8	108
非磁性トナ-(49)	5.5	13	1.9万	-	140万	4	23	7.5	113
非磁性トナ-(50)	5.6	15	1.9万	-	130万	5	23	8.2	110
非磁性トナ-(51)	5.9	16	1.8万	-	150万	5	19	7.0	119
比較用非磁性トナ-(22)	6.4	19	1.9万	-	230万	0.5	25	3.2	93
比較用非磁性トナ-(23)	6.1	17	1.9万	-	240万	0.5	24	3.5	91
比較用非磁性トナ-(24)	6.3	18	1.9万	-	240万	0.5	23	3.1	93
比較用非磁性トナ-(25)	5.5	19	1.8万	-	250万	0.5	20	2.5	97

10

20

30

	No.	帯電特性評価						プリントアウト画像評価			
		摩擦帯電量			帯電速度			画像濃度	画像飛び散り	画像歪み	プリント再現性
		N/N	L/L	H/H	N/N	L/L	H/H				
実施例 48	非磁性性トナー(48)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 49	非磁性性トナー(49)	A	B	B	A	A	B	A	B	B	A
実施例 50	非磁性性トナー(50)	A	A	B	B	B	B	A	B	B	B
実施例 51	非磁性性トナー(51)	A	A	B	A	B	B	A	A	B	B
比較例 22	比較用非磁性性トナー(22)	C	C	D	C	C	D	B	C	C	D
比較例 23	比較用非磁性性トナー(23)	C	C	C	C	C	C	C	C	D	D
比較例 24	比較用非磁性性トナー(24)	C	C	C	D	C	C	C	C	D	D
比較例 25	比較用非磁性性トナー(25)	C	C	C	C	D	C	B	C	D	C

【0398】上記実施例及び比較例中に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

【0399】〔摩擦帯電量と帯電速度の評価〕本発明において、トナーの摩擦帯電量と帯電速度は吸引法により測定した。まず、トナー0.5gとキャリア(EFV-200/300、パウダーテック社製)9.5gを秤量し、これを50mlのポリエチレン容器に入れ、測定環境下に2日間放置する。その後、各環境下で容器に密栓をし、ターブラーミキサー(WAB社製)で5分間振とうして、トナーとキャリアの混合サンプルを調製する。

【0400】本発明で使用した帯電量測定装置を図7に示す。キャリアを捕捉し、トナーのみを吸引除去し得る開口径を有する目開き $25\mu\text{m}$ (500メッシュ)の導電性スクリーン53を底部に備えた金属製の測定容器5

2に、上記混合サンプル1gを秤量して入れ、金属製の蓋54をする。次に、測定容器52と絶縁部を介して接続された吸引機を用いて、風量調整弁56により真空計55が 250mmHg となるように吸引口57から2分間吸引する。この時、電位計59に示される電圧値V(V)とコンデンサー58の静電容量C(μF)から算出される電荷量を吸引除去したトナー量(g)で除したものを摩擦帯電量Q($\mu\text{C/g}$)とした。

【0401】摩擦帯電量は、以下の基準で評価した。

A: $Q \leq -45\mu\text{C/g}$

B: $-45\mu\text{C/g} < Q \leq -35\mu\text{C/g}$

C: $-35\mu\text{C/g} < Q \leq -20\mu\text{C/g}$

D: $-20\mu\text{C/g} < Q$

【0402】一方、帯電速度は、トナーとキャリアとを

混合したサンプルをターブラーミキサーで振とうし、その際の振とう時間に対する摩擦帯電量の変化量から求め評価した。

A：優れる、B：良好、C：やや劣る、D：劣る

【0403】[プリントアウト画像評価]

(1) 画像濃度

通常の複写機用普通紙(75 g/m²)に所定の枚数のプリントアウトを終了した時の画像濃度により評価した。尚、画像濃度の測定には「マクベス反射濃度計 RD918」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

A：1.40以上

B：1.35以上、1.40未満

C：1.00以上、1.35未満

D：1.00未満

【0404】(2) 画像飛び散り

図8(a)に示した「電」文字パターンを普通紙(75 g/m²)にプリントアウトした際の文字周辺部へのトナー飛び散り(図8(b)の状態)を目視で評価した。

A：ほとんど発生せず。

B：軽微な飛び散りが見られる。

C：若干の飛び散りが見られる。

D：顕著な飛び散りが見られる。

【0405】(3) 画像カブリ

ベタ白画像形成時の感光体上の転写残余のトナーをマイラーテープによってテーピングして剥ぎ取り、それを紙上に貼ったものの反射濃度を「マクベス反射濃度計RD918」で測定する。得られた反射濃度から、マイラーテープをそのまま紙上に貼った時の反射濃度を差し引いた数値を用いて評価した。数値が小さい程、画像カブリが抑制されていることになる。

A：0.03未満

B：0.03以上、0.07未満

C：0.07以上、0.15未満

D：0.15以上

【0406】(4) ドット再現性

潜像電界によって電界が閉じ易く、再現しにくい図9に示す様な小径(50 μm)の孤立ドットパターンの画像をプリントアウトし、そのドット再現性を評価した。

A：100個中の欠損が2個以下

B：100個中の欠損が3～5個

C：100個中の欠損が6～10個

D：100個中の欠損が11個以上

【0407】<実施例52>トナーとして非磁性トナー(48)～(51)を用い、フルカラーモードでプリントアウトする以外は実施例48と同様にしてプリントアウト試験を行ったところ、画像濃度ムラや画像飛び散りもなく色再現性に優れた高精細なフルカラー画像が得られた。

【0408】<比較例26>トナーとして比較用非磁性トナー(22)～(25)を用い、実施例52と同様にしてプリントアウト試験を行ったところ、得られたフルカラー画像には画像濃度ムラや画像飛び散りが発生し、色再現性も十分なものではなかった。

【0409】

【発明の効果】本発明は、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性が十分なことに加え、定着部材に対する離型性の向上がなされているため、定着器の加熱方式によらず長期使用によってもオフセットが発生せず、高品質の画像を得ることができる。

【0410】また、トナーの摩擦帯電量や帯電速度に優れ、良好な環境安定性を維持できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】現像剤担持体が組み込まれる現像剤補給系現像装置の一例(規制部材に磁性ブレードを使用)を示す概略図である。

【図2】現像剤担持体が組み込まれる現像剤補給系現像装置の一例(規制部材に弾性ブレードを使用)を示す概略図である。

【図3】現像剤担持体の一部分の断面の概略図である。

【図4】画像形成方法の概略的説明図である。

【図5】画像形成方法に適用し得る定着装置の概略図である。

【図6】二成分系現像剤を用いる現像装置の概略図である。

【図7】トナーの帯電特性を評価するための測定装置の説明図である。

【図8】文字画像の飛び散りの状態を示す模式図である。

【図9】トナーの現像特性をチャックするための孤立ドットパターンの説明図である。

【符号の説明】

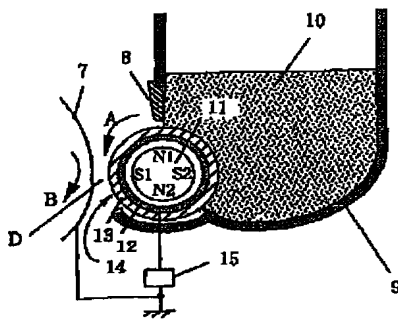
7 像担持体(感光体)

8 規制ブレード

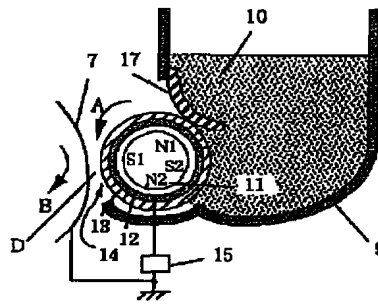
10 トナー

14 現像剤担持体(スリーブ)

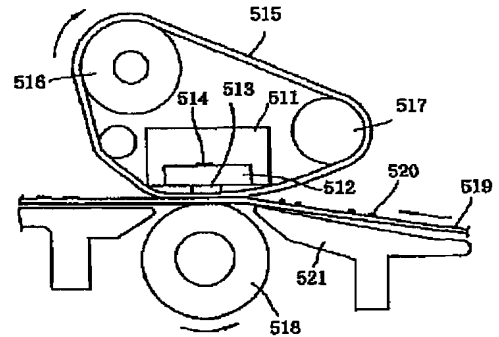
【図1】



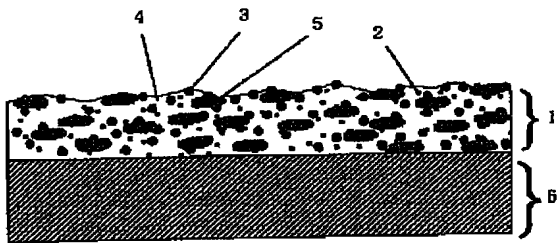
【図2】



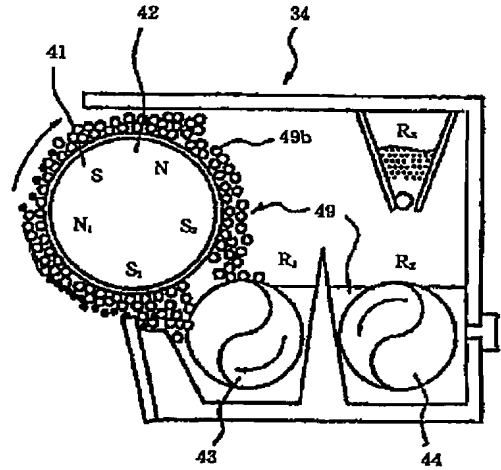
【図5】



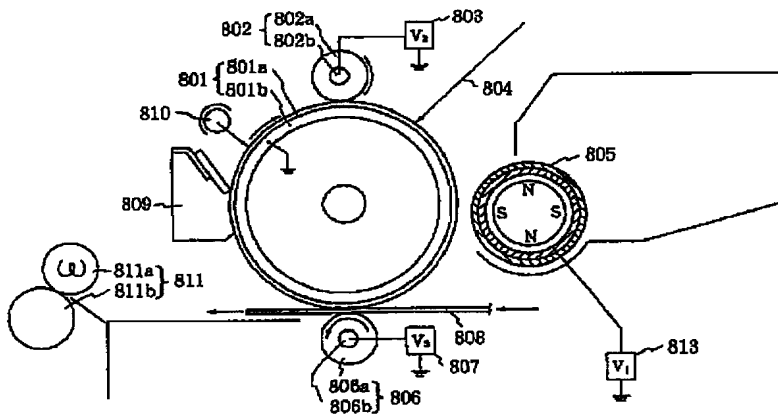
【図3】



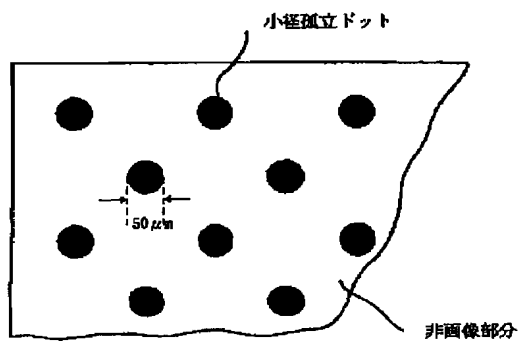
【図6】



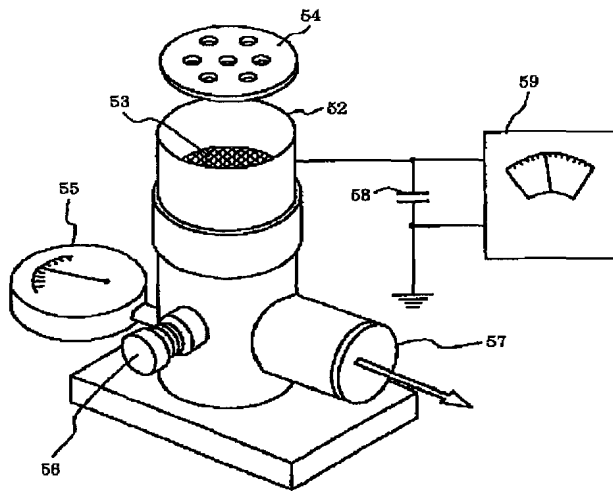
【図4】



【図9】

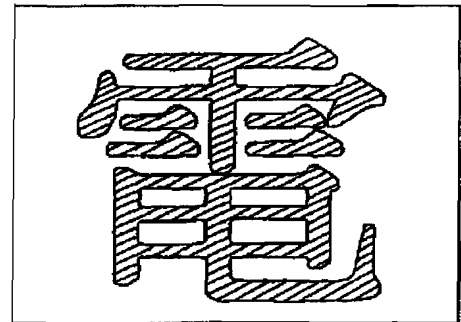


【図7】

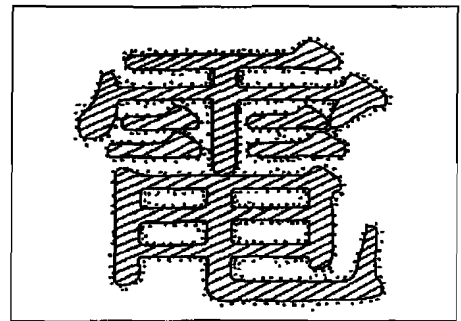


【図8】

(a)



(b)



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2000-152539 (P2000-152539)

(32)優先日 平成12年5月24日(2000. 5. 24)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 大野 学

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 半田 智史

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 稲葉 功二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB02 CA02 CA08
CA13 CA14 CA18 DA01 DA06
DA07 EA01 EA03 EA05 EA06
EA07 EA10

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成17年4月21日(2005.4.21)

【公開番号】特開2002-49177(P2002-49177A)

【公開日】平成14年2月15日(2002.2.15)

【出願番号】特願2000-169917(P2000-169917)

【国際特許分類第7版】

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/097

G 0 3 G 9/08

【F I】

G 0 3 G 9/08 3 3 1

G 0 3 G 9/08 3 6 5

G 0 3 G 9/08 3 2 5

G 0 3 G 9/08 3 4 4

【手続補正書】

【提出日】平成16年6月10日(2004.6.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機アルミニウム化合物を含有するトナーであって、

a) 該結着樹脂が、酸価1乃至40mg KOH/gを有しており、

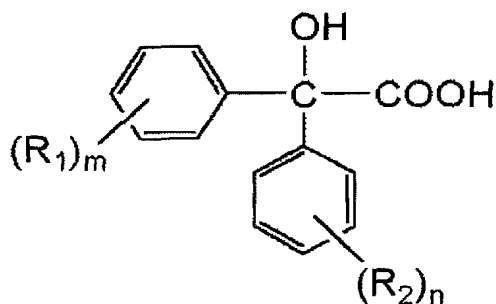
b) 該結着樹脂が、結着樹脂を基準として2乃至50質量%のテトラヒドロフラン(THF)不溶分を含有し、

c) 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によるクロマトグラムにおいて、分子量2000乃至3万の領域にメインピークを有し、

d) 該有機アルミニウム化合物が、下記式(1)で表される未置換又は置換基を有するベンジル酸のアルミニウム化合物であることを特徴とするトナー。

【化1】

式(1)



(式中、R₁とR₂は同一であっても異なっても良く、各々、直鎖または分岐したアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、

カルボキシル基及び水酸基からなるグループより選ばれる置換基を示し、 m 及び n は0乃至5の整数を示す。)

【請求項2】

該結着樹脂が、ポリエステルを主成分とする樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

該結着樹脂が、酸価2乃至40 mg KOH/gを有していることを特徴とする請求項2に記載のトナー。

【請求項4】

該結着樹脂が、結着樹脂を基準として5乃至40質量%のテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有していることを特徴とする請求項2又は3に記載のトナー。

【請求項5】

該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量2000乃至15000の領域にメインピークを有していることを特徴とする請求項2乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】

該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量10万以上1000万未満の成分を5乃至30質量%有していることを特徴とする請求項2乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】

該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量5000以上10万未満の成分を50乃至80質量%有していることを特徴とする請求項2乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】

該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量1000以上5000未満の成分を10乃至30質量%有していることを特徴とする請求項2乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】

周波数100 kHzで測定した該トナーの誘電正接 ($\tan \delta$) が、 1×10^{-3} 乃至 3×10^{-2} であることを特徴とする請求項2乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】

該結着樹脂が、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットとを有するハイブリッド樹脂成分を含有する樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項11】

該結着樹脂が、酸価2乃至40 mg KOH/gを有していることを特徴とする請求項10に記載のトナー。

【請求項12】

該結着樹脂が、結着樹脂を基準として5乃至40質量%のテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有していることを特徴とする請求項10又は11に記載のトナー。

【請求項13】

該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量2000乃至15000の領域にメインピークを有していることを特徴とする請求項10乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】

該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量10万以上1000万未満の成分を5乃至40質量%有していることを特徴とする請求項10乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】

該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量5000以上10万未満の成分を4

0乃至70質量%有していることを特徴とする請求項10乃至14のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】

該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量1000以上5000未満の成分を10乃至30質量%有していることを特徴とする請求項10乃至15のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】

周波数100kHzで測定した該トナーの誘電正接 ($\tan \delta$) が、 1×10^{-3} 乃至 3×10^{-2} であることを特徴とする請求項10乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】

該結着樹脂が、ビニル系重合体を主成分とする樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項19】

該結着樹脂が、酸価2乃至30mg KOH/gを有していることを特徴とする請求項18に記載のトナー。

【請求項20】

該結着樹脂が、結着樹脂を基準として3乃至50質量%のテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有していることを特徴とする請求項18又は19に記載のトナー。

【請求項21】

該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量5000乃至3万の領域にメインピークを有していることを特徴とする請求項18乃至20のいずれかに記載のトナー。

【請求項22】

該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、分子量20万乃至150万の領域にサブピーク及び／又はショルダーを少なくとも1つ有していることを特徴とする請求項18乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項23】

周波数100kHzで測定した該トナーの誘電正接 ($\tan \delta$) が、 1×10^{-3} 乃至 3×10^{-2} であることを特徴とする請求項18乃至22のいずれかに記載のトナー。

【請求項24】

水に対する接触角が105乃至130度であることを特徴とする請求項1乃至23のいずれかに記載のトナー。

【請求項25】

該有機アルミニウム化合物の含有量が、0.1乃至5質量%であることを特徴とする請求項1乃至24のいずれかに記載のトナー。

【請求項26】

該有機アルミニウム化合物が、式(1)で表されるベンジル酸を2分子配位したアルミニウム錯体及び／又は錯塩であることを特徴とする請求項1乃至25のいずれかに記載のトナー。

【請求項27】

該有機アルミニウム化合物が、式(1)で表されるベンジル酸を3分子配位したアルミニウム錯体及び／又は錯塩であることを特徴とする請求項1乃至25のいずれかに記載のトナー。

【請求項28】

該有機アルミニウム化合物が、式(1)で表されるベンジル酸を2又は3分子配位したアルミニウム錯体及び／又は錯塩の混合物であることを特徴とする請求項1乃至25のいずれかに記載のトナー。

【請求項29】

該ワックスが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量500乃至2万の領域にメインピークを有するワックスである

ことを特徴とする請求項 1 乃至 28 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 30】

該ワックスは、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 1.0 乃至 2.0 であることを特徴とする請求項 1 乃至 29 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 31】

該ワックスが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 600 乃至 15000 の領域にメインピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 1.1 乃至 1.8 であることを特徴とする請求項 1 乃至 28 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 32】

該ワックスが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 700 乃至 1 万の領域にメインピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 1.2 乃至 1.0 であることを特徴とする請求項 1 乃至 28 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 33】

該ワックスが、示差走査熱量計 (DSC) で測定される DSC 曲線において、40 乃至 140 °C の領域に吸熱メインピークを有することを特徴とする請求項 1 乃至 32 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 34】

該ワックスが、示差走査熱量計 (DSC) で測定される DSC 曲線において、70 乃至 140 °C の領域に吸熱メインピークを有することを特徴とする請求項 1 乃至 32 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 35】

該ワックスが、炭化水素系ワックス、ポリエチレン系ワックス或いはポリプロピレン系ワックスであることを特徴とする請求項 1 乃至 34 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 36】

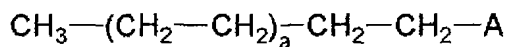
該ワックスが、2 種以上の異なる種類のワックスを含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 35 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 37】

該ワックスが、下記式 (2) で表されるワックスを含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 34 のいずれかに記載のトナー。

【化 2】

式 (2)



(式中、A は水酸基またはカルボキシル基を表し、a は 20 乃至 60 の整数を表す。)

【請求項 38】

該ワックスが、1 乃至 20 mg KOH/g の酸価を有する酸変性ポリエチレンを含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 34 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 39】

該ワックスが、1 乃至 20 mg KOH/g の酸価を有する酸変性ポリプロピレンを含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 34 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 40】

該ワックスが、結着樹脂製造時に添加されていることを特徴とする請求項 1 乃至 39 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 41】

該トナーの重量平均粒径が、2.5 乃至 10 μm であることを特徴とする請求項 1 乃至 40 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 42】

静電荷像を担持するための像担持体を帯電する帯電工程；

帯電された像担持体に露光によって静電荷像を形成する露光工程；

該静電荷像をトナー担持体の表面に担持されているトナーによって現像し、トナー像を形成する現像工程；

該像担持体の表面に形成されたトナー像を、中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する転写工程；及び

該転写材上に転写されたトナー像を転写材に定着する定着工程を少なくとも有している画像形成方法であって、

該トナーが、少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機アルミニウム化合物を有しており、

i) 該結着樹脂が、酸価 1 乃至 40 mg KOH / g を有しており、

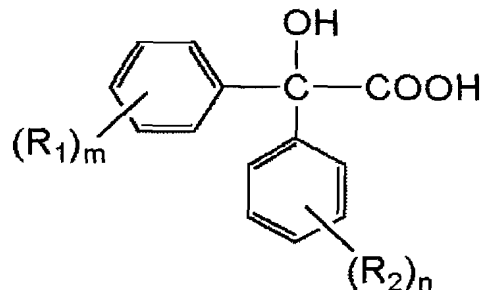
i i) 該結着樹脂が、結着樹脂を基準として 2 乃至 50 質量% のテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有し、

i i i) 該結着樹脂のテトラヒドロフラン可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 2000 乃至 3 万の領域にメインピークを有し、

i v) 該有機アルミニウム化合物が、下記式 (1) で表される未置換又は置換基を有するベンジル酸のアルミニウム化合物であることを特徴とする画像形成方法。

【化 3】

式 (1)



(式中、 R_1 と R_2 は同一であっても異なっても良く、各々、直鎖または分岐したアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基及び水酸基からなるグループより選ばれる置換基を示し、 m 及び n は 0 乃至 5 の整数を示す。)

【請求項 4 3】

現像工程において、該トナー担持体に交番バイアス電圧が印加されていることを特徴とする請求項 4 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4 4】

現像工程において、該トナー担持体に直流電圧成分が重畳された交番バイアス電圧が印加されていることを特徴とする請求項 4 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4 5】

静電荷像を担持するための像担持体を帯電する帯電工程；

帯電された像担持体に露光によって静電荷像を形成する露光工程；

該静電荷像をトナー担持体の表面に担持されているトナーによって現像し、トナー像を形成する現像工程；

該像担持体の表面に形成されたトナー像を、中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する転写工程；及び

該転写材上に転写されたトナー像を転写材に定着する定着工程を少なくとも有している画像形成方法であって、

該トナーが、請求項 2 乃至 4 1 のいずれかに記載されたトナーであることを特徴とする画像形成方法。